



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
DEPARTAMENTO DE RECURSOS MINERAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

Ana Paula Montezuma Silva

**CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL LATERÍTICO DO PLANALTO E CHAPADA DOS  
GUIMARÃES – MT POR EDX, XRD E ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.**

---

Orientador

Prof. Dr. Rogério Junqueira Prado

Cuiabá, 2014



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO

REITORIA

Reitora

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Lucia Cavalli Neder

Vice-Reitor

Prof. Dr. João Carlos de Souza Maia

PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Pró-Reitora

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Leny Caselli Anzai

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

Diretor

Prof. Dr. Martinho da Costa Araújo

DEPARTAMENTO DE RECURSOS MINERAIS

Chefe

Prof. Dr. Paulo César Corrêa da Costa

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

Coordenador

Prof. Dr. Amarildo Salina Ruiz

Vice-Coordenador

Prof. Dr. Ronaldo Pierosan



Dissertação de Mestrado

Nº 54

**CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL LATERÍTICO DO PLANALTO E CHAPADA DOS  
GUIMARÃES – MT POR EDX, XRD E ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.**

---

Ana Paula Montezuma Silva

Orientador:

Prof. Dr. Rogério Junqueira Prado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geociências do Instituto de Ciências Exatas e da Terra da Universidade Federal de Mato Grosso como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Geociências.

Cuiabá, 2014

iii

## FICHA CATALOGRÁFICA

### Dados Internacionais de Catalogação na Fonte.

S586c Silva, Ana Paula Montezuma.  
CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL LATERÍTICO DO PLANALTO E  
CHAPADA DOS GUIMARÃES – MT POR EDX, XRD E ESPECTROSCOPIA  
MÓSSBAUER / Ana Paula Montezuma Silva. -- 2014  
113 f. : il. color. ; 30 cm.

Orientador: Dr. Rogério Junqueira Prado.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de  
Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Cuiabá,  
2014.  
Inclui bibliografia.

1. Formas lateríticas. 2. caracterização. 3. XRD. 4. EDX. 5. Mössbauer. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**Permitida a reprodução parcial ou total, desde que citada a fonte.**

**CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL LATERÍTICO DO PLANALTO E CHAPADA DOS  
GUIMARÃES – MT POR EDX, XRD E ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.**

Dissertação de mestrado aprovada em 21 de agosto de 2014.

Banca Examinadora

---

Prof. Dr. Rogério Junqueira Prado  
Orientador (UFMT)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rúbia Ribeiro Viana  
Examinadora Interna (UFMT)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ivaniza de Lourdes Lazzarotto Cabral  
Examinadora Externa (UFMT)

---

Prof. Dr. Paulo Cesar Correa Da Costa  
Membro Suplente Interno

---

Prof. Dr. Ailton José Terezo  
Membro Suplente Externo

:

## **Dedicatória**

---

À minha família, que é a base de tudo na minha vida...

## Agradecimentos

---

A Deus pelo dom da vida.

Aos meus pais, Ivon Pereira da Silva e Joneide Montezuma Delgado da Silva, por todo o incentivo ao estudo.

Ao meu querido orientador pela ajuda no desenvolvimento desse árduo trabalho.

Ao meu eterno namorado Cleberson pelo amor e compreensão.

Aos meus irmãos Carla, Eduardo, Jonathas e Priscilla pelas orações.

Aos colegas do LAMUTA: Nunes, Kelly e Ana Paula por ajudarem na realização das atividades laboratoriais.

À minha querida Prof<sup>a</sup>. Rúbia Viana pelas palavras de incentivo e pelo auxílio no estágio docência.

À CAPES pela concessão da bolsa no desenvolvimento dessa dissertação.

Aos professores do programa de Pós-Graduação Mestrado em Geociências e as colegas da Pós-Graduação.

À Banca Examinadora por terem aceito gentilmente o meu convite.

Por fim, agradeço a todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

## Sumário

---

Banca Examinadora .....	v
Dedicatória.....	vi
Agradecimentos.....	vii
Lista de Figuras .....	10
Lista de Tabelas.....	12
Lista de Anexos.....	13
Resumo.....	14
Abstract .....	15
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	16
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	16
1.2 Objetivos .....	23
1.2.1 Objetivo Geral.....	23
1.2.2 Objetivos específicos.....	23
1.3 Justificativa .....	23
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	26
<b>CONTEXTO GEOLÓGICO E GEOMORFOLÓGICO</b> .....	26
2.1 Aspecto Geológico .....	26
2.2 Planalto e Chapada dos Guimarães .....	29
Grupo Cuiabá .....	29
Grupo Paraná.....	30
Grupo São Bento .....	30
Grupo Bauru.....	31
Coberturas Detrítico-Lateríticas .....	31
2.3 Clima .....	31
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	32

<b>GÊNESE DAS LATERITAS</b> .....	32
3.1 Intemperismo.....	32
3.2 Mobilidades dos Elementos .....	36
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	38
<b>TÉCNICAS ANALÍTICAS</b> .....	38
4.1 Difração de raios X .....	38
4.2 Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDX).....	44
4.3 Espectroscopia Mössbauer .....	47
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	51
<b>METODOLOGIA</b> .....	51
5.1 – Obtenção das amostras em campo. ....	51
5.2 – Preparação e análise das amostras.....	55
5.3- Síntese por Gelificação-Combustão (Gel-Combustão).....	55
5.4 – Preparação dos padrões externos.....	57
Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDX).....	58
Difração de Raios X (XRD).....	58
<b>CAPÍTULO 6</b> .....	60
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	60
<b>CONCLUSÕES</b> .....	76
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	78

## Lista de Figuras

---

<b>Figura 1.1</b> - Perfil laterítico sintético com breve descrição dos horizontes.....	18
<b>Figura 1.2</b> - Estrutura cristalina da goethita.....	21
<b>Figura 1.3</b> - Estrutura cristalina da hematita.....	21
<b>Figura 1.4</b> - Localização das Lateritas no Mundo.....	22
<b>Figura 2.1</b> - Mapa geológico simplificado da Bacia Sedimentar do Paraná, seus principais elementos tectônicos e acidentes geográficos (modificado de Milani, 1997).....	25
<b>Figura 2.2</b> - Estratigrafia da Bacia Sedimentar do Paraná.....	27
<b>Figura 3.1</b> - Concreção Ferruginosa Chapada e Planalto dos Guimarães.....	31
<b>Figura 3.2</b> - Esquema da disposição do manto de intemperismo em diferentes climas (Strakhov 1967 <i>apud</i> Casseti 2005).....	33
<b>Figura 3.3</b> - Modelo de evolução químico-mineralógico dos solos tropicais colapsíveis.....	35
<b>Figura 4.1</b> - Representação esquemática da difração de raios-X entre dois planos de átomo.....	38
<b>Figura 4.2</b> - Esquema de Geometria de Bragg-Brentano.....	38
<b>Figura 4.3</b> - Equipamento de Difração de raio X.....	40
<b>Figura 4.4</b> - Efeito do tamanho de partícula na curva de difração.....	42
<b>Figura 4.5</b> - Cartão CPDS do Quartzo.....	43
<b>Figura 4.6</b> - Equipamento de Fluorescência de raio X por dispersão em energia.....	45
<b>Figura 4.7</b> - Esquema da desexcitação do átomo de <sup>57</sup> Fe.....	46
<b>Figura 4.8</b> - Níveis nucleares desdobrados devido ao deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e interação hiperfina magnética no <sup>57</sup> Fe e o espectro Mössbauer.....	48
<b>Figura 5.1</b> - Etapas da síntese de gel-combustão para obtenção do óxido de alumínio. a) Gelificação, b) Combustão, c) Material Sintetizado.....	51
<b>Figura 6.1</b> - Mapa de localização dos pontos de coleta das amostras.....	54
<b>Figura 6.2</b> - Representação esquemática dos perfis lateríticos de cada ponto de coleta e os respectivos níveis de onde foram retiradas as amostras.....	56
<b>Figura 6.3</b> - Local de retirada das amostras do Ponto 1 .....	56
<b>Figura 6.4</b> - Local de retirada das amostras do Ponto 2.....	57

<b>Figura 6.5</b> - Local de retirada das amostras do Ponto 3.....	57
<b>Figura 6.6</b> - Local de retirada das amostras do Ponto 4.....	58
<b>Figura 6.7</b> - Aspecto geral do relevo onde foram obtidas as amostras lateríticas.....	60
<b>Figura 6.8</b> - Diagrama triangular dos conteúdos molares de $Al_2O_3$ - $Fe_2O_3$ - $2SiO_2$ das amostras, baseado no Diagrama de Schellmann (1982) <i>apud</i> Melfi (1994).....	61
<b>Figura 6.9</b> - Difractogramas das amostras coletadas no ponto P2 (Ct – caulinita; Gt – goethita; Gb – gibbsita; Qt – quartzo; Al – alumina).....	63
<b>Figura 6.10</b> - Difractogramas das amostras coletadas no ponto P3 (Ct – caulinita; Gt – goethita; Gb – gibbsita; Qt – quartzo; Al – alumina).....	64
<b>Figura 6.11</b> - Difractogramas das amostras coletadas no ponto P4 (Ct – caulinita; Gt – goethita; Gb – gibbsita; Qt – quartzo; Al – alumina).....	65
<b>Figura 6.12</b> - Difractograma da amostra coletada no ponto P1 (Ct – caulinita; Gt – goethita; Gb – gibbsita; Qt – quartzo; Al – alumina).....	66
<b>Figura 6.13</b> - Espectros Mössbauer das amostras do ponto P2.....	69
<b>Figura 6.14</b> - Espectros Mössbauer das amostras do ponto P3.....	70
<b>Figura 6.15</b> - Espectros Mössbauer das amostras do ponto P4.....	70

## Lista de Tabelas

---

<b>Tabela 3.1</b> - Unidades litoestratigráficas do Planalto e Chapada dos Guimarães / MT.....	28
<b>Tabela 5.1</b> - Reagentes utilizados nas sínteses de gel-combustão.....	51
<b>Tabela 6.1</b> - Descrição dos pontos de coleta das amostras de material concrecionário analisadas no trabalho.....	55
<b>Tabela 6.2</b> - Composição química, em porcentagem de massa, dos materiais de cobertura, laterítico e subjacente em três diferentes pontos de coleta no Planalto e Chapada dos Guimarães / MT.....	59
<b>Tabela 6.3</b> - Tamanho médio do cristalito (nm), determinado por XRD.....	68
<b>Tabela 6.4</b> - Parâmetros obtidos por espectroscopia Mössbauer para as amostras dos pontos P2, P3 e P4 (IS: deslocamento isomérico; QS: desdobramento quadrupolar; $B_{hf}$ : campo hiperfino; e A.R.: área relativa em porcentagem molar).....	71

## **Lista de Anexos**

---

ARTIGO SUBMETIDO À REVISTA BRASILEIRA DE GEOMORFOLOGIA

## Resumo

---

Uma grande parcela da superfície da terra, particularmente nas regiões tropicais, é recoberta por formações lateríticas de espessura variável. No Brasil, a ocorrência de lateritas é bastante generalizada, sendo mais desenvolvidas na região de ambiente tropical/subtropical do país. O estudo destas formações tem grande interesse para diversas áreas do conhecimento, contribuindo para a compreensão da evolução geomorfológica e pedológica local/regional e para o processo de gênese de depósitos minerais associados. Neste trabalho, foram caracterizadas concreções ferruginosas da região do Planalto e Chapada dos Guimarães por Difração de raios X, Fluorescência de raios X e Espectroscopia Mössbauer, na tentativa de se obter informações sobre a sua gênese e condições de evolução em termos geomorfológicos. As análises químicas permitiram evidenciar variações importantes entre os perfis de cada ponto estudado e, também, entre os setores dos perfis de um mesmo ponto, fato relacionado no texto às particularidades de cada situação nas quais ocorrem as formações lateríticas na região. Considerando os resultados obtidos neste trabalho os autores apontam a existência de, pelo menos, dois tipos verticais de transporte de ferro: (i) o descendente, a partir do material de cobertura ao perfil laterítico, através da dissolução do ferro de superfície pelo intemperismo químico causado pela maior presença de água das chuvas e também o (ii) ascendente, da zona de intemperismo da rocha subjacente ao perfil laterítico, através da flutuação de nível do lençol freático. Os dados também não eliminam a possibilidade de transporte lateral do ferro em solução. Conseqüentemente, o modelo de formação aqui proposto é, na realidade, um modelo misto entre os modelos de oscilação do lençol freático e pedogênico.

Palavras-Chaves: Formas lateríticas, caracterização, XRD, EDX, Mössbauer.

## Abstract

---

A large portion of the Earth's surface, particularly in tropical regions, is covered with thick lateritic variable formations. In Brazil, the occurrence of laterites is quite widespread, being more developed in the region of tropical/subtropical environment of the country. The study of these formations has great interest to several areas of knowledge, contributing to the understanding of geomorphological and pedological local/regional evolution and for the process of Genesis of associated mineral deposits. In this work, were characterized ferruginous concretions of the plateau region and Chapada dos Guimarães by x-ray Diffraction, x-ray Fluorescence and Mössbauer Spectroscopy, in an attempt to obtain information about its genesis and evolution in terms of geomorphological conditions. Chemical analyses made it possible to highlight important variations between the profiles of each point studied and, also, between sectors of the profiles from the same point, a fact referenced in the text the particularities of each situation in which occur the lateritic formations in the region. Considering the results obtained in this work the authors point out the existence of at least two vertical iron transport types: (i) the descendant, from the cover material to the laterite profile, through the dissolution of iron surface by chemical weathering caused by the increased presence of rainwater and also the (ii) ascendant, from the weathering of the rock underlying the laterite profile, through the fluctuation of groundwater level. The data also do not eliminate the possibility of lateral transport of iron in solution. Consequently, the training model proposed here is actually a mixed model between models of oscillation of the water table and pedogenic.

Descriptors: Lateritic forms, characterization, XRD, EDX, Mössbauer.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

---

O termo laterita foi designado a princípio para nomear um material macio-avermelhado encontrado na Índia, nas regiões montanhosas do Malabar, que ao ser exposto às condições atmosféricas endurecia, tornando-se muito útil em construções.

Du Preez em 1949 definiu o termo laterita como sendo próprio de materiais endurecidos ricos em ferro e alumínio, formados essencialmente de óxidos de ferro, com ou sem quartzo, e com pequenas quantidades de alumínio e manganês, desenvolvidas sob condições ambientais favoráveis à uma maior mobilidade dos elementos alcalinos, alcalinos terrosos, sílica e imobilização de ferro e de alumínio.

Para Schellmann (1980) *apud* Costa (1991), o termo laterita é utilizado para designar um material proveniente do intenso intemperismo de rochas superficiais, tornando os teores de Fe e o Al mais elevados e os de Si mais baixos nos lateritas do que na rocha-mãe apenas caolinizada.

As Coberturas Detrítico-lateríticas (ou lateritas) são rochas formadas, ou em fase de formação, por meio de intenso intemperismo químico de rochas preexistentes, inclusive de lateritas antigos, como por exemplo os materiais terciários da superfície paleogênica peneplanizada com latossolização, sob condições tropicais ou equivalentes (COSTA 1991).

As lateritas podem ser vesiculares, concrecionárias, vermiculares, pisolíticas ou maciças (BIGARELLA *et al.* 1996), podem ser compactos, maciços, coesos e incoesos, terrosos ou argilosos, com coloração variando de vermelho, violeta, amarelo, marrom até o branco (COSTA 1991). Em termos da caracterização mineralógica, as lateritas são dominadas por quartzo, oxi-hidróxidos de ferro (goethita e hematita), de alumínio (gibbsita e boemita), titânio (anatásio) e manganês (litioforita, todorokita etc); argilo-minerais (caulinita e esmectita); fosfatos (crandalita-goyazita, augelita, dentre outros) e resistatos (turmalina, cassiterita, rutilo etc) (MELFI 1994; COSTA 1991).

Kellog (1949) *apud* Moizinho (2007), e o Sistema Americano de Classificação de Solos (1960) *apud* Cabral & Prado (2008) descrevem o termo laterita em quatro tipos de materiais ricos em sesquióxidos de ferro: a) argila mosqueada que quando exposta ao ar tornava-se endurecida; b) crostas ou níveis endurecidos celulares ou mosqueados; c) concreções pisolíticas; e d) massas consolidadas de concreções ou nódulos.

A textura, estrutura, mineralogia, composição química e coloração das rochas lateríticas variam amplamente em seção vertical, dando origem a uma sucessão característica de horizontes subhorizontais e compondo os já classicamente conhecidos perfis lateríticos (COSTA 1991).

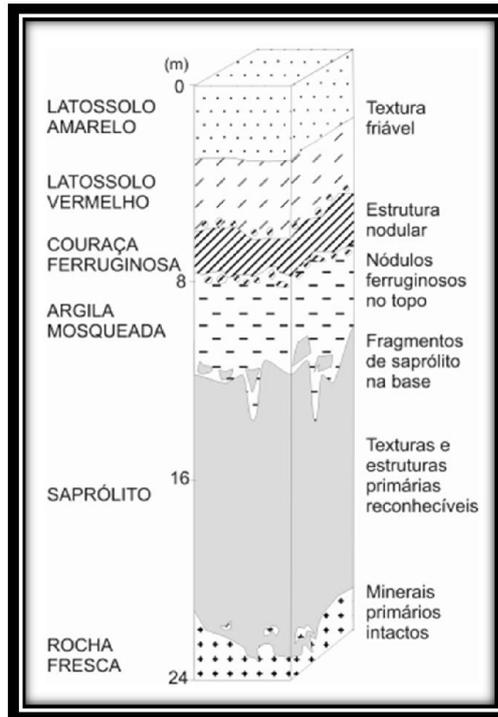
Na formação das concreções ferruginosas, os nódulos têm importante significado geoquímico porque são capazes de discriminar a natureza dos materiais de origem e mineralizações associadas, tanto para os elementos pouco móveis (Cr, Ti, Sn), como para os relativamente móveis (Cu, Ni, Co). A dispersão desses elementos no horizonte argiloso é relativamente menor do que no ferruginoso. Por outro lado, elementos de alta mobilidade, cujo comportamento depende do potencial de oxi-redução, como ouro, elementos do grupo da platina, urânio, podem se concentrar nos córtex e nos plasmás ferruginosos (COSTA 1991).

O perfil laterítico desenvolvido a partir de rochas como os granitos, metamorfitos, rochas básicas e ultrabásicas, rochas sedimentares carbonatadas ou argilosas, geralmente apresenta consideráveis concentrações de determinados minerais, como óxidos, hidróxidos ou oxi-hidróxidos como, por exemplo, goethita ou hematita nas lateritas ferruginosas. Isto acontece devido ao intemperismo e pedogênese, levando à formação de um perfil de alteração ou perfil de solo (BIGARELLA *et al.* 1996).

Costa (1991) estudando as lateritas encontradas na Amazônia, com base em suas feições geomorfológicas, mineralógicas e geoquímica, relacionadas ao grau de evolução, apresentou assim uma classificação dos perfis lateríticos definindo como maduros e imaturos. Os lateritas maduros são do período Terciário Inferior, portanto mais antigos e os lateritas imaturos do período Quaternário (LARIZZATI 2002; AMARAL 2004; MOIZINHO 2007).

Lateritas Maduros são mais complexos e caracterizados por crostas ferruginosas sobrepostas a horizonte de bauxitas e/ou fosfatos aluminosos, localizados em platôs isolados. Lateritas Imaturos-Predomina em toda a Amazônia, são menos evoluídos e estão associados a superfícies planas a levemente onduladas, caracterizando-se por horizontes concrecionários ferruginosos (LARIZZATI, 2002).

Um perfil laterítico completo leva em torno de 1 a 6 milhões de anos para se formar, a uma velocidade de 20 a 40 mm a cada 1000 anos (PORTO 1996 *apud* LEONARDI 2007). Como pode ser observado na figura 1.1, o perfil de alteração completo segundo Larizzati & Oliveira (2005) compreende, da base para o topo, os seguintes horizontes: saprólito (espessura maior que 10 m), argila mosqueada (0- 2 m de espessura), couraça ferruginosa (0- 1 m de espessura), latossolo vermelho (0- 7 m de espessura) e latossolo amarelo (1- 4 m de espessura).



**Figura 1.1** – Esquema do perfil laterítico sintético com breve descrição dos horizontes. Fonte: Larizzati & Oliveira (2005)

Rocha Mãe:

É essencialmente sã onde pode apresentar minerais secundários penetrando fraturas e juntas.

Saprólito:

Guarda o arranjo dos constituintes minerais primários da rocha mãe. Pode incluir rochas intemperizadas onde apenas se observam estruturas grandes tais como veios de quartzo e contatos litológicos (LARIZZATI 2002).

Argila mosqueada:

Na sua base, este horizonte é bastante poroso e consiste em matriz argilo-ferruginosa que engloba alterorelictos do granófiro. Apresenta significativa diminuição no conteúdo de mica e um aumento do conteúdo de caulinita em relação ao saprólito. Os óxi-hidróxidos de ferro começam a preencher as discontinuidades presentes na rocha o que contribui para a destruição da textura primária, e ao isolamento dos grãos de quartzo, que acabam envolvidos em uma matriz caolinítica rica em Fe e

muito porosa. A textura primária desaparece com o aumento da quantidade da matriz caolinítica e o isolamento dos grãos de quartzo e de algumas palhetas de mica (LARIZZATI & OLIVEIRA 2005).

#### Coureira ferruginosa:

Segundo Costa (1991) as Crostas/ coureiras ferruginosas encontram-se normalmente no topo dos perfis, sob a forma de rocha dura e densa, muitas vezes magnética, de coloração marrom-avermelhada. Dominam os óxi-hidróxidos de ferro, seguidos pela caulinita e o quartzo em proporções significativamente inferiores àquelas observadas no horizonte de argila mosqueada; nesta a mica está praticamente ausente. A coureira apresenta estrutura nodular. Os nódulos são de composição predominantemente hematítica e estão imersos em uma matriz areno-argilosa ferruginosa endurecida, bastante porosa, e composta por caulinita, goethita e grãos de quartzo bastante corroídos. Na parte interior dos nódulos observam-se indícios da textura da rocha (litorelictos) ou de materiais mais evoluídos do saprólito ou da argila mosqueada (pedorelictos). Em direção ao topo do horizonte inicia-se a degradação da coureira, causada pela desferrificação da matriz, o que a torna friável e leva a uma progressiva individualização dos nódulos. Estes adquirem córtex amarelado, geralmente bandado, composto por goethita aluminosa (LARIZZATI & OLIVEIRA 2005).

O seu arcabouço geral tem os seguintes aspectos (COSTA 1991):

- ❖ Agregados de nódulos, concreções e esferólitos vermelhos de oxi-hidróxidos de ferro, cimentados por fosfatos e/ou hidróxidos de alumínio, brancos e amarelos, originando um material tipo conglomerado, similar à pele de onça; fragmentos e pseudofragmentos de material ferruginoso (como oxi-hidróxidos) com cimento igual ao anterior, descrevendo um material brechóide;
- ❖ Fragmentos marrom-avermelhados, também de oxi-hidróxidos de ferro, ligados entre si apenas por meio de finos córtex microcristalinos, criando um padrão pisolítico;
- ❖ Entrelaçamento irregular de material rico em oxi-hidróxidos de ferro, que envolve um outro padrão equivalente ao cimento dos casos anteriores. Este padrão representa o endurecimento e a recristalização do padrão mosqueado do horizonte argiloso.

#### Latossolo vermelho

Possui matriz argilosa porosa e avermelhada, composta de caulinita, hematita, goethita e grãos de quartzo, onde estão dispersos nódulos inteiros ou fragmentados, pedo ou litoreliquiários, com ou sem córtex, e fragmentos de quartzo proveniente de veios. Este horizonte apresenta um aumento substancial do conteúdo de caulinita e quartzo em relação ao horizonte subjacente e complementarmente uma diminuição do conteúdo de oxi-hidróxidos de ferro. A presença de hematita confere a cor vermelha ao

latossolo. Os minerais acessórios são zircão, pseudomorfos de hematita, magnetita e rutilo (LARIZZATI & OLIVEIRA 2005).

#### Latossolo amarelo:

Em relação a textura e composição, com a diferença que neste predomina a goethita sobre a hematita. A matriz é porosa e formada por caulinita, goethita e diminutos grãos de quartzo. Ela sustenta fragmentos de quartzo e nódulos ferruginosos em menor quantidade que no latossolo vermelho. Os minerais acessórios são os mesmos que os encontrados no horizonte subjacente (LARIZZATI & OLIVEIRA 2005).

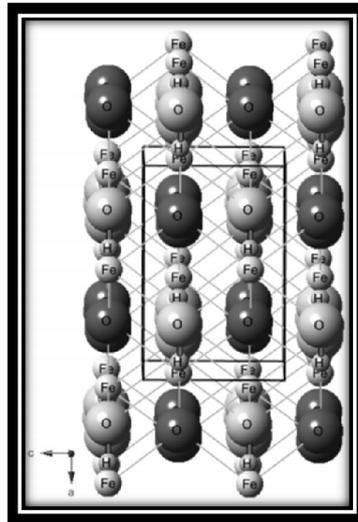
Os latossolos apresentam mineralogia da fração argila basicamente dominada por caulinita, gibsitita, goethita e hematita, além de óxidos de ferro e alumínio mal cristalizados. Nos solos tropicais variações podem ocorrer dentro e entre os grupos de minerais quanto ao tamanho de partículas e superfície específicas, faces expostas. Os óxidos de ferro, incluindo óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos, ocorrem dispersos na massa do solo sob a forma de partículas finamente divididas, com grau de cristalinidade variado, capeando minerais de argila, ou mesmo sob a forma de complexos (KER 1997; ALVES 2002).

A caulinita é um dos minerais mais abundantes na crosta terrestre. Origina-se a partir da alteração de um número considerável de minerais primários, destacando-se os feldspatos e as micas, ou secundários (degradação de argilas 2:1), em condições ambientais diversas. De forma mais expressiva, porém não exclusivamente, condições de clima mais quente e úmido, drenagem livre, porém sem que se verifique uma lixiviação excessiva de sílica do sistema, e meio ácido, favorecem sua gênese (KER 1997).

Os óxidos de ferro são minerais formados a partir da liberação de íons de ferro pelo intemperismo de minerais primários e secundários (pedogênicos) ou herdados do material de origem do solo (litogênicos). Estes minerais apresentam extensa distribuição em solos, em concentrações que variam de menos de 1 a mais de 500g Fe kg<sup>-1</sup>, dependendo do teor de ferro do material de origem e do grau de intemperização do solo (INDA JUNIOR 2002).

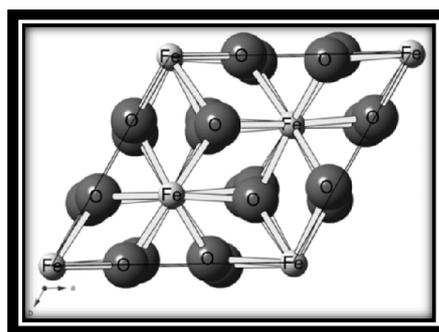
Os óxidos de ferro são em geral minerais secundários, e sua distribuição nos solos está relacionada com as condições de oxidação e redução durante os processos de gênese dos solos (COSTA, 2003 apud WESKA 2006). O mineral goethita, em geral a forma mais estável, é encontrada sob diversas condições ambientais, tendendo a ser a forma dominante no solo. Estes óxidos são, em geral, pedogênicos e originam-se de minerais primários contendo ferro em suas estruturas, normalmente em estado divalente (KER 1997). Já a gibsitita representa o único óxido de alumínio cristalino presente, e está íntima e diretamente associada à intensidade do intemperismo (ALVES 2002).

A goethita é um mineral antiferromagnético do grupo dos oxi-hidróxidos de ferro. É extremamente estável e, muitas vezes, é a última etapa na transformação de outros óxidos de ferro. Possui uma estrutura ortorrômbica (Figura 1.2) com cada íon  $\text{Fe}^{3+}$  coordenado com três íons  $\text{O}^{2-}$  e três íons  $\text{OH}^-$  formando octaedros. É um dos óxidos de ferro mais estáveis à temperatura ambiente. Entretanto, quando aquecida em temperaturas superiores a  $200^\circ\text{C}$ , sofre desidroxilação para formar hematita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (OLIVEIRA *et al.* 2013).



**Figura 1.2** - Estrutura cristalina da goethita. Fonte: OLIVEIRA *et al.* (2013).

A hematita é um óxido de fórmula  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , consiste de lâminas de octaedros compartilhando arestas, com dois terços dos sítios ocupados por  $\text{Fe}^{3+}$  e o restante arranjado regularmente, formando anéis hexagonais de octaedros conforme Figura 1.3, possui propriedades semicondutoras (OLIVEIRA *et al.* 2013).



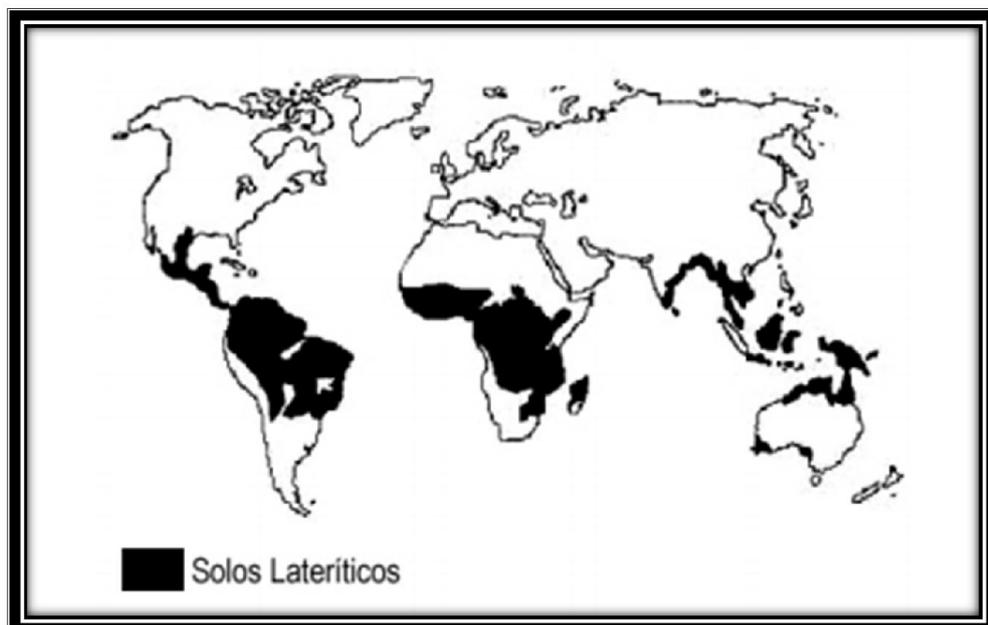
**Figura 1.3** - Estrutura cristalina da hematita. Fonte: OLIVEIRA *et al.* (2013).

Os óxidos de ferro pedogenéticos desempenham importante papel no comportamento físico e químico do solo, em função de sua alta reatividade e área superficial específica, e do caráter variável de suas cargas superficiais. Entre as propriedades mais influenciadas pelos óxidos de ferro destacam-se a agregação do solo, através da associação com outros minerais e compostos orgânicos, e a adsorção, absorção de ânions, cátions e moléculas em suas superfícies (INDA JUNIOR 2002).

O processo da laterização envolve um conjunto de complexas reações químicas, mineralógicas e bioquímicas interligadas agindo sobre rochas preexistentes expostas ao intemperismo (SANTOS 1998).

A dinâmica hídrica e as condições climáticas são os responsáveis no desenvolvimento das lateritas e pela mobilidade dos elementos presentes nas concreções, sob a atuação de climas regidos por temperatura (BIGARELLA *et al.* 1996). Na ocorrência de uma boa drenagem, as bases são transportadas pela água da chuva, possibilitando uma maior concentração de compostos de ferro, alumínio e silício, mais resistente à ação do carreamento, formando complexos de óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e silício (MOIZINHO 2007).

Segundo Melfi (1997) as lateritas cobrem cerca de 40% das terras emersas do globo. No Brasil as lateritas recobrem cerca de 65% da área total do país, conforme ilustra a figura 1.4 e situam-se em zonas intertropicais, ou seja, entre os paralelos 30°N e 30°S de latitude.



**Figura 1.4** - Localização das Lateritas no Mundo. Fonte: MOIZINHO (2007).

No Brasil, a ocorrência de lateritas é bastante generalizada nas suas diversas regiões bioclimáticas (ESPINDOLA & DANIEL 2008). Mas as formações lateríticas são mais desenvolvidas na região centro-oeste do país (LARIZZATI & OLIVEIRA 2005).

A região de Chapada dos Guimarães, inserida no Domínio Morfoestrutural da Bacia Sedimentar do Paraná, está localizada na porção centro-sul do estado do Mato Grosso, em uma das bordas do Planalto Central Brasileiro, da unidade de relevo regional do Planalto dos Guimarães, com cotas que atingem mais de 800 m (VIEIRA *et al.* 2011). Os componentes junto à ocorrência da cobertura detrítico-laterítica encontrados na região da Chapada dos Guimarães são constituídos predominantemente por solos argilo-arenosos de tonalidade avermelhada, ricos em nódulos em forma de concreções ferruginosas, além de níveis de argilas coloridas e areias inconsolidadas (LACERDA 2004).

É neste contexto e sob a perspectiva de melhor compreender as características químicas e da estrutura atômica dos materiais concrecionários, muito frequentes na paisagem do Planalto e Chapada dos Guimarães – MT que o presente trabalho se deteve. Para isso a proposta foi delineada pelos objetivos apresentados nos subitens a seguir.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo Geral

Caracterizar as concreções ferruginosas da região do Planalto e Chapada dos Guimarães, por meio das informações cristaloquímicas para melhor entender os processos químicos de formação e evolução dessas formações.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- Realizar a caracterização Química por EDX e Mössbauer;
- Realizar a análise da estrutura cristalina por XRD;
- Interpretar os dados obtidos e relacioná-los às condições ambientais atuais e de gênese das lateritas.

## 1.3 Justificativa

A importância dos estudos sobre as formas lateríticas e materiais afins está na própria condição de manifestação das mesmas, visto que uma vasta parcela da superfície terrestre, em particular nas

regiões tropicais, é recoberta por camadas de formações lateríticas espessas. Além do mais, os materiais lateríticos concrecionários e/ou pisolíticos resultam dos processos de transformação das rochas sob condições ambientais próprias ao longo de um período de tempo considerável. Do ponto de vista paleoambiental as lateritas tem estreita associação com a história evolutiva da paisagem, estando os longos períodos das mudanças ambientais registrados nas variações do intemperismo e da pedogênese, possibilitando estabelecer relações diretas com os estudos climáticos e paleoclimáticos de uma determinada região.

As formações lateríticas são recorrentes na paisagem e determinam diferentes níveis geomorfológicos nas regiões tropicais da América do Sul (Gontijo *et al.* 2002), sendo que o estudo das formações lateríticas é, reconhecidamente, de grande interesse para várias áreas do conhecimento, como Geologia, Engenharia, Geografia e Astronomia (Melfi & Carvalho 1983), entre outras.

O Brasil possui grandes áreas de solos com presença de concreções ferruginosas, o que torna oportuno o estudo das propriedades físicas e químicas desses materiais, que podem ser úteis para inferir sobre o comportamento, a utilização e a gênese dos solos. Assim sendo, a caracterização dos produtos relacionados à laterização (concreções ferruginosas) é fundamental para o entendimento da evolução do relevo em ambiente tropical por gerar depósitos residuais em função da ação de intenso intemperismo físico-químico-biológico (FONTES *et al.* 1985; GONTIJO *et al.* 2002; CABRAL & PRADO 2008).

Particularmente, as estruturas em forma de concreções ferruginosas na unidade morfológica do Planalto e Chapada dos Guimarães compõem um dos elementos resultantes da dinâmica que conduz a elaboração das formas topográficas típicas desta unidade morfoestrutural. As ocorrências destas formas estão relacionadas aos processos responsáveis pela manutenção dos extensos chapadões recobertos, em grande parte, pelos espessos perfis dos Latossolos e suas variações. Assim, a análise do desenvolvimento das formas de relevo em bordas de bacia de sedimentação é relevante quanto ao entendimento da evolução geomorfológica local e regional, uma vez que estas estruturas são mantenedoras de níveis de superfícies antigas.

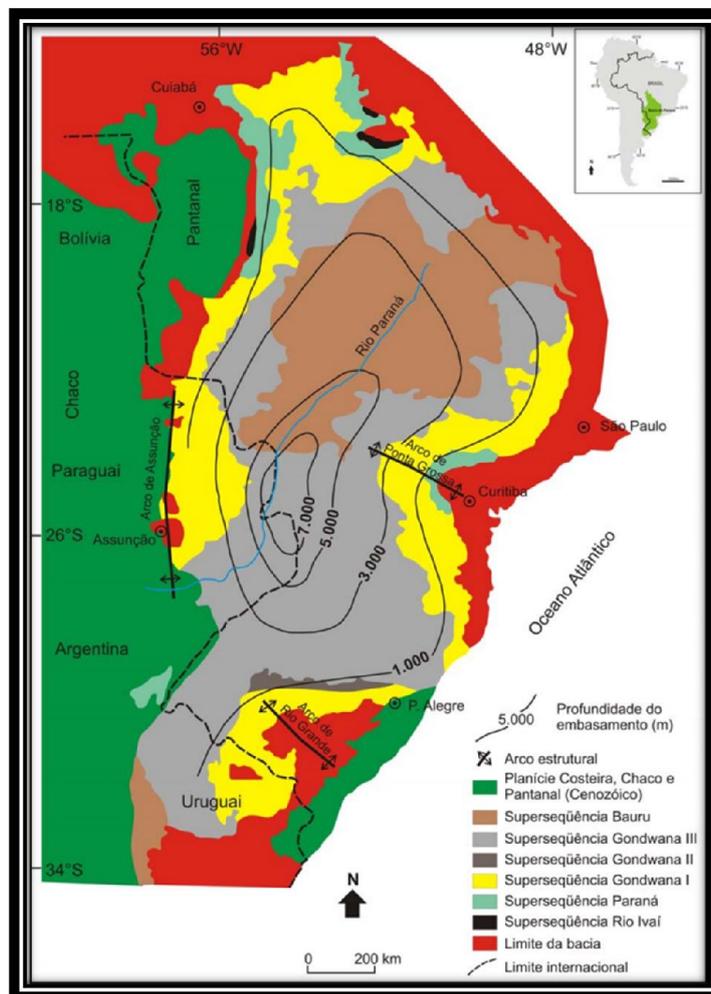
A “coincidência” da distribuição geográfica dos Latossolos com as coberturas detrítico lateríticas nas unidades planálticas do setor passivo da Plataforma Sul Americana levanta a dúvida se estes materiais constituem o material de origem dos Latossolos, o grupo de solos de maior expressividade no território brasileiro, e/ou se estas formas derivam dos mesmos, ou seja, são formações resultantes de um avançado processo de latolização decorrente de um ambiente climático propício e de longo prazo.

Além disso, são poucos os estudos realizados sobre estas formações na região de Chapada dos Guimarães em Mato Grosso, algo o que pode contribuir para o entendimento de sua evolução geológica/geomorfológica, uma vez que as propriedades físicas e químicas atuais desses materiais são

úteis para inferir sobre suas condições de gênese e evolução, bem como dos solos relacionados, através de informações a respeito dos processos de intemperismo e sua relação com as variações climáticas do período mais recente da escala geológica.

2.1 Aspecto Geológico

A Bacia Sedimentar do Paraná é uma região do continente sul-americano, com porções territoriais no Brasil meridional, Paraguai oriental, nordeste da Argentina e norte do Uruguai, totalizando uma área que se aproxima dos 1,5 milhão de quilômetros quadrados (figura 2.1). No Brasil cobre extensas áreas nas regiões sul, sudeste e centro-oeste, superior a 1.000.000 km<sup>2</sup>, formada por rochas sedimentares e vulcânicas que ultrapassam 7.000 metros de espessura (MILANI *et al.* 2007).



**Figura 2.1** - Mapa geológico simplificado da Bacia Sedimentar do Paraná, seus principais elementos tectônicos e acidentes geográficos (modificado de Milani 1997).

A classificação das grandes unidades estruturais da Bacia Sedimentar do Paraná utilizada no trabalho segue a adotada por Milani 1997, onde ele reconheceu no registro estratigráfico da Bacia seis unidades de ampla escala ou supersequências na forma de pacotes rochosos, materializando cada um deles em intervalos temporais com algumas dezenas de milhões de anos de duração e envelopados por superfícies de discordância de caráter inter-regional, conforme ilustra a Figura 2.2: Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), Gondwana II (Meso a Neotriássico), Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo) (MILANI *et al.* 2007; VIEIRA *et al.* 2011).

As três primeiras supersequências são representadas por sucessões sedimentares que definem ciclos transgressivo-regressivos ligados a oscilações do nível relativo do mar no Paleozóico, ao passo que as demais correspondem a pacotes de sedimentitos continentais com rochas ígneas associadas. As unidades formais da litoestratigrafia, quais sejam os grupos, formações e membros comumente utilizados na descrição do arranjo espacial dos estratos da bacia, inserem-se como elementos particularizados neste arcabouço aloestratigráfico de escala regional (MILANI *et al.* 2007; VIEIRA *et al.* 2011).

O Planalto e Chapada dos Guimarães se estende ao longo da extremidade noroeste da Bacia Sedimentar do Paraná, configurando-se como uma unidade contínua e alongada, atingindo cerca de 200 km no sentido leste-oeste e 120 km no sentido norte-sul, correspondendo a um trecho dos planaltos divisores entre as bacias do Prata e do Amazonas. É caracterizado por um planalto conservado com superfícies cimeiras e formas de relevo do tipo chapadas, colinas amplas e patamares. Há também a forma Planalto Dissecado com superfícies de média a forte dissecação, amplitude média e declividade média a alta, com vales fechados e córregos encachoeirados (VIEIRA *et al.* 2011).

O histórico geológico da região do Planalto e Chapada dos Guimarães conforme apresentado na coluna estratigráfica, Figura 2.2, remonta ao período Pré-cambriano, quando a área foi submetida a esforços distensivos com desenvolvimento de bacias marginais marinhas em transição para um ambiente tipicamente geossinclinal, onde foi depositado o Grupo Cuiabá, que após isso passou por três fases tectônicas. A área foi, então, submetida à fase tardia do Evento Brasileiro, que provocou esforços compressivos em direção ao Cráton Amazônico. Em seguida, a área passou por um longo período de estabilidade, onde predominaram processos erosivos, proporcionando a sedimentação fanerozóica da Bacia Sedimentar do Paraná (BRASIL 1982 *apud* ICMBIO 2009).

A sedimentação fanerozóica desenvolvida mostra seus primórdios registrados a partir de transgressões silurodevonianas conforme representa a coluna estratigráfica na Tabela 3.1, com sedimentação do Grupo Paraná, que na área de estudo é representada pelas rochas das Formações Furnas e Ponta Grossa. No Permiano, a bacia registrou a presença de litotipos relacionados ao Grupo Passa

Dois, diretamente sotopostos às rochas constituintes do Grupo São Bento, sendo representado na área pela Formação Botucatu, no Jurássico (ALMEIDA 1968 *apud* IPEM 2002; ICMBIO 2009).

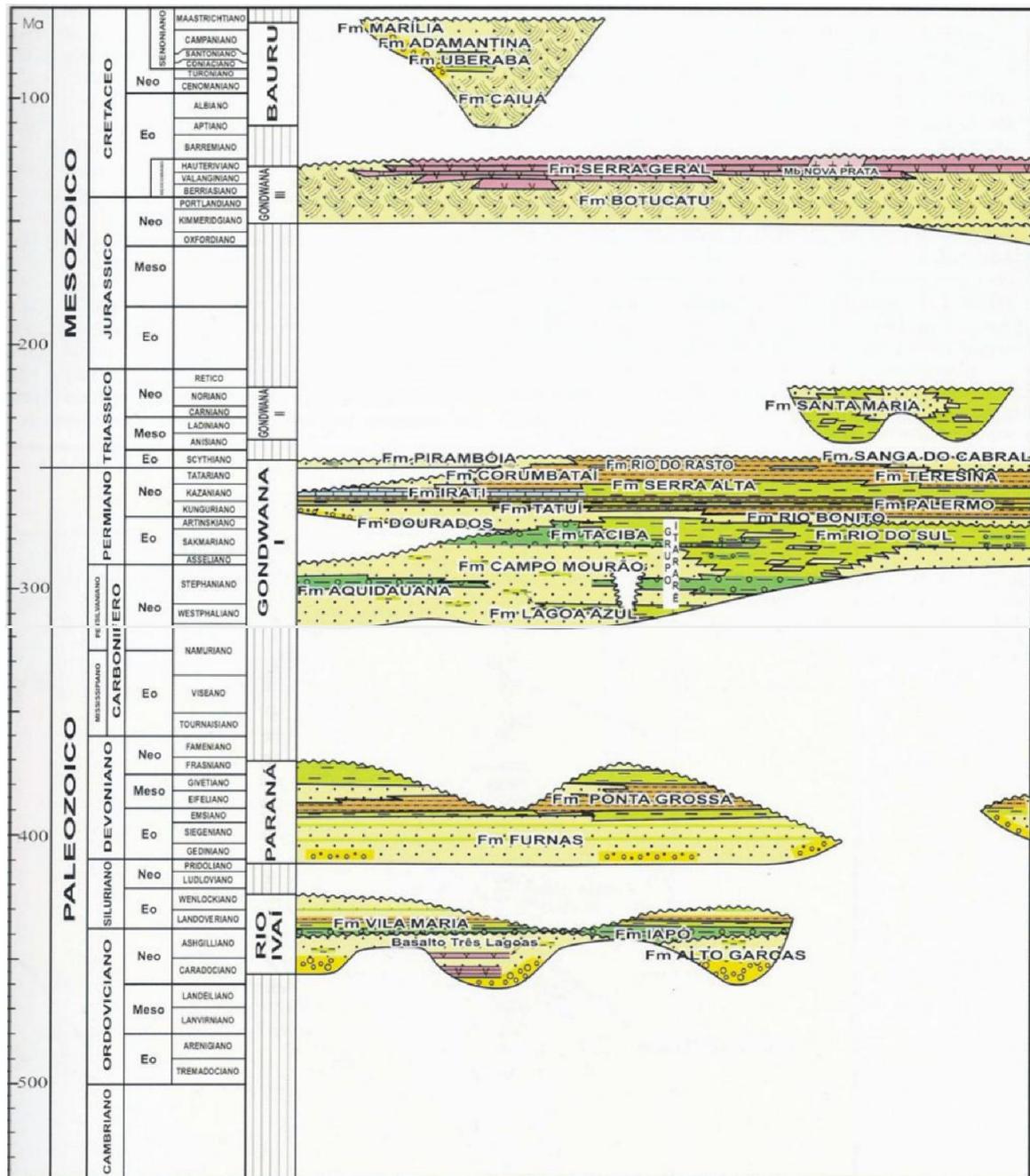


Figura 2.2 - Estratigrafia da Bacia Sedimentar do Paraná. Fonte: Milani (1997) *apud* Vieira *et al.* (2011).

## 2.2 Planalto e Chapada dos Guimarães

As unidades morfológicas presentes na área apresentam características geomórficas muito distintas, definidas como: (a) Planalto dos Guimarães (subunidade Chapada dos Guimarães); (c) Depressão do Rio Paraguai (subunidade Depressão Cuiabana) e (c) Planalto do Casca (ICMBIO 2009).

O Planalto e Chapada dos Guimarães, unidade morfológica de onde foram obtidas as amostras de concreções ferruginosas, corresponde à extensa área de relevo aplanado e de colinas e morros de topos planos, alongados e convexos, com cotas que vão desde 600 a 860 m. É caracterizado por relevo escarpado, as bordas da subunidade Chapada dos Guimarães que contornam a superfície pediplanada com vertentes muito abruptas mantidas por arenitos das Formações Furnas, Ponta Grossa e Botucatu (ICMBIO 2009; WESKA 1987 *apud* WESKA 2006).

**Tabela 3.1** - Unidades litoestratigráficas do Planalto e Chapada dos Guimarães / MT.

<b>Eras</b>	<b>Períodos</b>	<b>Épocas</b>	<b>Tempo decorrente em anos</b>	<b>Unidade litoestratigráfica</b>
Cenozóica	Quaternário	Holoceno	11.000	Cobertura detrítico-laterítica
		Pleistoceno	1.500.000	
	Terciário	Plioceno	12.000.000	
		Mioceno	23.000.000	
		Oligoceno	35.000.000	
		Eoceno	55.000.000	
Paleoceno		70.000.000		
Mesozóica	Cretáceo		135.000.000	Formação Botucatu
	Jurássico		190.000.000	
	Triássico		230.000.000	
Paleozóica		Permiano	280.000.000	Formações Ponta Grossa e Furnas
		Carbonífero	350.000.000	
		Devoniano	400.000.000	
		Siluriano	440.000.000	
		Ordoviciano	500.000.000	
		Cambriano	570.000.000	
Pré-Cambriano Superior (Proterozóica)	Algonquiano		850.000.000	Grupo Cuiabá
Pré-Cambriano Médio			2.000.000.000	
Pré-Cambriano Inferior (Arqueozóica)	Arqueano		4.500.000.000	

Fonte: Segundo Leinz & Amaral (2001); IPEM (2002) *apud* ICMBIO (2005).

### Grupo Cuiabá

É constituído por metamorfitos de baixo grau, fácies xisto-verde, com predomínio de filitos, mica-xistos e, subordinadamente, quartzitos e metagrauvascas, metarcóseos, calcários, metarenitos e metaconglomerados. O Planalto dos Guimarães distribui-se ao longo de um arco com concavidade para

sudeste, porém, em grande parte, acha-se oculto sob coberturas fanerozóicas da Bacia Sedimentar do Paraná (ICMBIO 2009).

Aflora na peneplanície denominada Depressão Cuiabana e caracteriza-se por relevo arrasado, colinoso e elevações residuais de morros e morrotes, com interflúvios médios a pequenos, drenagens subparalelas e subdendríticas, controladas por lineamentos que evidenciam a forte estruturação da unidade (IPEM 2002). Suas rochas modelam um relevo geralmente aplainado, onde localmente se destacam cristas produzidas por rochas mais resistentes (Brasil 1982 *apud* ICMBIO 2009).

#### Grupo Paraná

Compreende uma sequência arenosa basal e uma argilo-arenosa superior relacionadas, respectivamente, às *Formações Furnas e Ponta Grossa*.

- Formação Furnas aflora numa faixa estreita com a borda sul escarpada, constitui a base do Grupo Paraná, em contato inferior com Grupo Cuiabá por discordância angular e Rio Ivaí por discordância erosiva, passando a oeste da cidade de Chapada dos Guimarães. Da base para o topo é representada por arenitos conglomeráticos com estratificações cruzadas. Possui granulação média a grossa com grãos de quartzo subangulosos, friáveis, imaturos e feldspáticos na base. Superiormente, é recoberta pela Formação Ponta Grossa, em contato transicional (MMA 1997 *apud* ICMBIO 2009; CPRM 2006; VIEIRA *et al.* 2011).

- A Formação Ponta Grossa possui o seu contato inferior com a Formação Furnas gradacional e sua exposição na maior parte ao leste, e o superior com a Formação Botucatu por discordância erosiva. É representada por siltitos e arenitos finos. No topo da formação apresentam espessas capas ferruginosas. Na região do Véu da Noiva verifica-se a passagem gradacional dos sedimentos da Formação Furnas para os sedimentos desta Formação (ICMBIO 2009; VIEIRA *et al.* 2011).

#### Grupo São Bento

O Grupo São Bento pode ser dividido em Formação Botucatu e Formação Serra Geral, sendo que apenas a Formação Botucatu está presente dentro da área do Planalto e Chapada dos Guimarães. É formado por arenitos finos a médios, com grãos de quartzo bem arredondados, superfícies fosca e recobertos por películas ferruginosas, sendo comum a presença de cimento silicoso ou ferruginoso. O contato inferior com o Grupo Cuiabá é erosivo angular. O contato com os sedimentos da Formação Furnas e Ponta Grossa é por discordância erosiva e seu contato superior com a Formação Bauru é por falhamentos normais (MMA 1997 *apud* ICMBIO 2009; IPEM 2002).

## Grupo Bauru

O Grupo Bauru está representado por várias formações, sendo contemplado na região do Planalto dos Guimarães pela Formação Marília. Esta unidade apresenta relevo de colinas amplas e médias, topo plano, tabular e convexo, formando rampas com vertentes longas e contínuas, rede de drenagem fracamente entalhada de padrão subdendrítico e, parcialmente, controlada por estruturas (IPEM 2002; MMA 1997 *apud* ICMBIO 2009).

## Coberturas Detrítico-Lateríticas

É uma unidade edafoestratigráfica composta por três horizontes distintos basicamente constituídos de detritos argiloarenosos de cores vermelha, marrom e amarela, parcialmente laterizados, e lateritas ferruginosas concrecionários. Estão dispostas em discordância erosiva recobrimdo grande parte do Planalto e Chapada dos Guimarães. As espessuras podem variar de 0,5 a 3 metros, estando constituídas por detritos eluvionares, coluvionares e aluvionares (BITTENCOURT ROSA *et al.* 2007). As condições de temperatura e precipitação bem como a topografia plana do alto chapadão são ideais para a formação de coberturas detrítico-lateríticas. Supõe-se idade Terciário-Quaternária para estes depósitos edafoestratigráficos (ICMBIO 2009).

## 2.3 Clima

Segundo a classificação de Köppen, o clima que faz parte do Planalto dos Guimarães se enquadra nas categorias AW que atua na área da Depressão Cuiabana, e CW que representa o clima tropical de altitude do Planalto (IBAMA 1995). Ambos se caracterizam por serem quentes e úmidos, com duas estações bem definidas, sendo uma chuvosa, que se estende de outubro até março (primavera e verão) e outra seca, no período de abril a setembro (outono e inverno) (ICMBIO 2009).

O total pluviométrico anual situa-se entre 1.650 e 2.100 mm (SEPLAN 2001). Na estação seca ocorre a friagem, que é a invasão da massa polar sobre o continente, podendo acarretar queda de temperatura que normalmente varia de 12 a 25° C (IBAMA 1995). As condições de tempo, nessa estação, são determinadas pela atuação do sistema de circulação estável e pelo sistema de correntes perturbadas do sul e sudeste. Na estação chuvosa, o sistema de correntes perturbadas a oeste e noroeste das linhas de instabilidade das Frentes Intertropicais exercem as maiores influências (MAITELLI 1994 *apud* IPEM 2002).

#### 3.1 Intemperismo

A gênese das couraças tem início com o intemperismo dos minerais primários em caulinita e oxi-hidróxidos de ferro, com a preservação das texturas originais da rocha. Esse processo vem acompanhado por uma mudança de coloração da rocha para tons mais amarelados ou avermelhados e uma diminuição da coesão (Figura 3.1). Os elementos alcalinos e alcalino-terrosos são evacuados do perfil, assim como parte da sílica (COSTA 1991; LARIZZATI 2002).



**Figura 3.1** - Concreção Ferruginosa presente na Chapada e Planalto dos Guimarães.

Com a evolução dos processos intempéricos, ocorre o início do deslocamento dos minerais residuais de suas posições originais, e todo o material argiloso é reorganizado com total obliteração das texturas originais. Essa reorganização distribui os óxidos de ferro e as argilas, material residual numa fábrica pedológica. Os processos biológicos contribuem para essa reorganização, sobretudo nos níveis superiores do perfil de alteração. O ferro, por influência de variações nas condições do pH, causadas pela flutuação do nível d'água e pela decomposição da matéria orgânica do solo, sofre migração por pequenas distâncias e é redistribuído, formando manchas avermelhadas. As sucessivas migrações de ferro resultam na formação de nódulos endurecidos de composição hematítica. As zonas argilosas que os envolvem sofrem lixiviação das partículas de caulinita, levando assim à formação de uma zona nodular que, endurecida, forma a couraça. Essa evolução se dá essencialmente *in situ*, sendo que em cada horizonte é possível reconhecer feições reliquiais do horizonte subjacente que lhe deu origem. (COSTA 1991; LARIZZATI 2002).

Em termos de condições ambientais, para a formação das lateritas é essencial que ocorra um clima de floresta tropical chuvoso à savana. Dentro da zona tropical o desenvolvimento do perfil só acontecerá quando houver a mudança do clima tropical para clima semi-árido diversas vezes, pois nessas condições há um favorecimento no acúmulo do ferro e a desidratação onde se dará a formação das crostas. O clima de savana caracteriza-se por amplitude térmica e prolongado período seco de menor porte de biomassa, com evaporação e precipitação balanceadas e distribuídas alternadamente. Nestas condições afastam a ação química destrutiva da massa tropical e favorecerá o equilíbrio químico dentro do perfil. Se forem muito destrutivas levam a destruição física dentro do perfil. (COSTA 1990 *apud* AMARAL 2004).

O intemperismo é o conjunto de modificações de ordem física (desagregação) e química (decomposição) que as rochas sofrem ao aflorar na superfície da Terra. Os produtos provenientes do intemperismo são rochas alteradas e solo, e estão sujeitos aos outros processos do ciclo supérgeno-erosão, transporte, sedimentação – os quais acabam levando à denudação continental, com o consequente aplainamento do relevo. Os fatores que afetam a ação do intemperismo são: a) Clima com suas variações sazonais de a temperatura e distribuição das chuvas; b) Relevo- influi no regime de infiltração e drenagem das águas pluviais; c) Fauna e Flora- fornecem matéria orgânica que influi na dinâmica das reações químicas, favorecendo a remobilização dos materiais; e d) Rocha parental- definido pela sua natureza em termos de componentes minerológicos, apresentam grau de resistência diferenciado frente aos intempéricos e pedológicos; e) Tempo de exposição (TEIXEIRA *et al.* 2001).

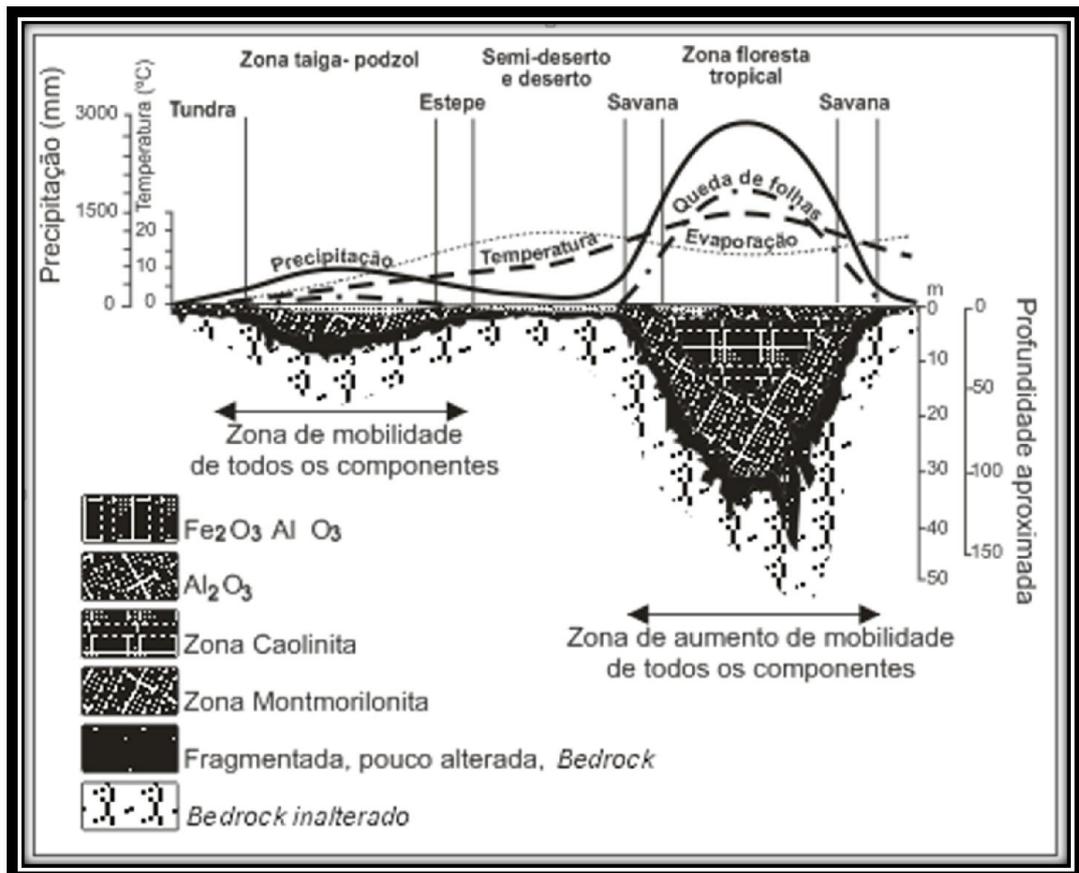
O intemperismo físico, que corresponde à ruptura das rochas por solicitação de esforços mecânicos, predomina nas áreas de temperatura elevada e pluviosidade baixa enquanto intemperismo químico, que ocorre quando o equilíbrio do conjunto de átomos que constitui o mineral é rompido através de reações químicas, predomina em regiões de temperatura e pluviosidade altas (TEIXEIRA *et al.* 2001).

O intemperismo químico pode ser mais ou menos intenso de acordo com o ambiente climático (Figura 3.2). Dessa forma, em regiões onde o clima é frio e úmido, temperado ou árido, a alteração é mais comedida, afetando somente os minerais mais vulneráveis, e em regiões onde o clima é quente e úmido da zona intertropical, a alteração é intensa, podendo afetar todos os minerais presentes nas rochas ou solos, que são alterados no/ou removidos do manto de alteração e então depositados em outros níveis ou retirados do sistema (FERRARI 1996).

Em regiões tropicais as altas temperaturas degradam a matéria orgânica que é completamente mineralizada dando origem à água e CO<sub>2</sub>, sendo que o último confere às soluções ácidas pH variando de 5,5 a 6,0. Nestas condições o alumínio e o ferro são insolúveis acumulando-se na forma de óxidos e/ou hidróxidos. Os elementos alcalinos e alcalinos terrosos são lixiviados, enquanto que a sílica é

também mobilizada, porém com velocidade mais baixa do que os alcalino, em certas ocasiões a sílica recombina com o alumínio gerando argilominerais (MELFI 1997 *apud* FERRARI 1996).

As reações do intemperismo químico estão sujeitas às leis do equilíbrio químico (Lavosier) e às oscilações das condições ambientais. Conforme a água é retirada ou adicionada, as reações poderão ser aceleradas ou retardadas, ou seguir caminhos diferentes, gerando diferentes minerais secundários e diferentes soluções de lixiviação. A maior parte dos ambientes da superfície da terra tem pH entre 5 e 9 e as principais reações do intemperismo são hidratação, dissolução, quelação, hidrólise, redução e oxidação, podendo ser chamada de acidólise em condições nas quais o pH seja inferior a 5 (TEIXEIRA *et al.* 2001).

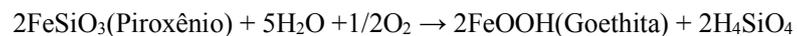


**Figura 3.2** - Esquema da disposição do manto de intemperismo em diferentes climas (Strakhov 1967 *apud* Cassetti 2005).

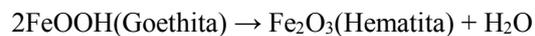
A oxidação e a redução são importantes reações que ocorrem durante o intemperismo químico, quando o oxigênio dissolvido na água se combina com um elemento presente no material. A oxidação se processa, principalmente, nos primeiros metros da superfície, sendo efetiva na faixa acima da zona de saturação permanente. Substâncias orgânicas e inorgânicas são comumente oxidadas pelo

intemperismo do ambiente. A oxidação estritamente inorgânica se processa mais pela ação da água (Equação 1). Átomos de ferro e manganês em silicatos são encontrados mais em estado de redução. Liberados durante o intemperismo, os átomos de ferro e manganês podem ser oxidados e se agrupam com átomos de oxigênio para formar óxidos anidros relativamente estáveis (Equação 2) ou então se combinam com hidroxilas e formam compostos um pouco menos estáveis durante o intemperismo. A oxidação dos sulfetos, largamente disseminados nas rochas, é essencial, pois permite a formação de ácido sulfúrico, que contribui para uma maior alteração das rochas (CASSETI 2005).

**Equação 1:**



**Equação 2:**



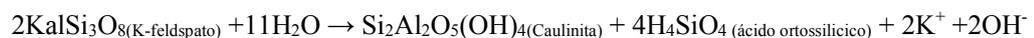
Teixeira *et al.* (2006) descreve a reação de oxidação dos minerais para a formação dos óxidos ferruginosos. A equação 1 representa a reação de oxidação do mineral primário piroxênio em presença de água e oxigênio, formando o mineral goethita. Já na equação 2 a goethita sofre a oxidação por desidratação formando a hematita.

Segundo Teixeira *et al.* (2006), as reações de intemperismo químico por hidrólise são consequência da dissociação parcial da água em íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ , ocorrendo em especial nos silicatos complexos de Ca, Mg, K, Na, Al e Fe, liberando bases e  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  (ácido ortossilícico, ácido muito fraco). Na equação 3, por exemplo, o mineral feldspato potássico sofre uma hidrólise total originando o mineral gibsitita e liberando o ácido ortossilício. Na equação 4 temos a hidrólise parcial e o mineral feldspato potássico gerando caulinita e ácido ortossilícico:

**Equação 3:**

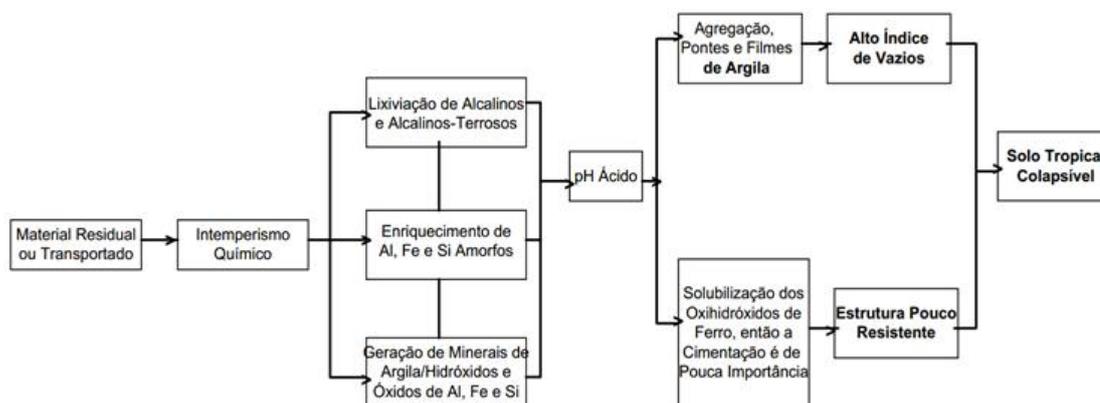


**Equação 4:**



Os silicatos de alumínio têm como produto um argilomineral. Conforme a intensidade, a hidrólise pode ser considerada em três níveis, designados de modelos de processos de formação de argilominerais: (1) Dessilicatação limitada – Bissialitização, onde a quantidade de sílica no sistema permite a formação de argilominerais 2:1; (2) Dessilicatação moderada – Monossilicatação, cujas condições propiciam a formação de argilominerais 1:1 (caulinita); (3) Dessilicatação completa – Alitização, onde apenas o Al permanece no sistema, com a formação de gibbsita (KRAUSKOPF, 1972 apud LIMA et al. 2007).

Cardoso (2002) criou a partir de seus resultados obtidos um modelo de evolução químico-mineralógica dos solos tropicais colapsíveis (Figura 3.3) que é associado ao grau de intemperismo. Neste modelo ele descreve que quanto maior o grau de intemperismo, mais evidenciadas as características químicas e análise mineralógicas do solo, quanto os óxidos presentes nos solos e pelos resultados alcançados na análise pela difração de raios X e, como consequência final, maior será seu potencial de colapso.



**Figura 3.3** - Modelo de evolução químico-mineralógica dos solos tropicais colapsíveis. Fonte: CARDOSO (2002)

### 3.2 Mobilidades dos Elementos

A mobilidade dos principais elementos que compõem as concreções está relacionada à dinâmica hídrica de subsuperfície, determinada pelas condições climáticas, geológicas e geomorfológicas das mesmas. Sob a atuação de climas regidos por temperaturas relativamente elevadas e períodos destacados de déficit e excedente pluviométrico, as superfícies aplainadas dos continentes são submetidas à ação do intemperismo químico que constrói e reconstrói suas formas, juntamente com as estruturas das rochas que as compõem. Ao contrário dos processos mecânicos de transformação do relevo, a formação e o equilíbrio das formas concrecionárias e/ou lateríticas é algo que se desenvolve lentamente, envolvendo longos períodos de tempo. A remoção de alguns elementos e a permanência de outros elementos como

o Al ou o Fe pode resultar na formação de uma crosta impermeável, presente na superfície ou no horizonte superior do solo (LEONARDI 2007).

Durante o intemperismo de minerais primários e mesmo silicatos secundários, verifica-se a liberação de ferro, alumínio, sílica e íons diversos como Ca, Mg, Na, K, etc. Estes últimos, pelo seu caráter de maior solubilidade tendem a ser lixiviados do sistema. A sílica, menos solúvel que eles, porém mais que o ferro e alumínio também tende a sair, dependendo da drenagem do meio. Assim, todo o alumínio liberado pelo intemperismo precipita como gibbsita, desde que o potencial de sílica do meio seja baixo. Embora a gibbsita seja considerada um mineral de ocorrência comum em diferentes classes de solos sob condições climáticas diversas, quantidades mais expressivas deste mineral tendem a ser encontradas nos Latossolos, onde a intensidade de intemperismo e lixiviação são maiores (KER 1997; CARDOSO 2002).

Minerais primários constituintes das rochas, que se formaram sob condições magmáticas, hidrotermais, metamórficas ou sedimentares, são considerados potencialmente instáveis quando expostos às condições atmosféricas. São vulneráveis ao ataque por água, oxigênio e dióxido de carbono, e as reações, predominantemente exotérmicas, ocorrem espontaneamente. A água penetra nos poros e nos planos de clivagem dos minerais, dissolvendo os constituintes solúveis. Com a evolução do processo, o “resíduo” torna-se, progressivamente, enriquecido pelos constituintes menos solúveis, formados pelos grupos –O e –OH. A posterior cristalização desses “resíduos” resulta na formação de novas fases minerais, mais estáveis nas novas condições prevalecentes, constituindo assim os minerais secundários (LOUGHNAN 1969 *apud* LIMA *et al.* 2007).

Durante a reação de hidrólise, o ciclo de estiagem e a chuva fazem com que os silicatos da rocha sejam atacados, proporcionando a formação de novos compostos como bases ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $N^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Si^{4+}$ ), ferro, alumínio e silício. Quando a drenagem é eficiente, as bases são carregadas pela água das chuvas, possibilitando uma maior concentração de compostos de ferro, alumínio e silício, formando complexos de óxidos e hidróxidos de ferro, denominados de complexos de meteorização ferralítico. Depois de formados esses complexos, através da movimentação do lençol freático, há uma irrigação dos íons de alumínio, magnésio e ferro, liberados da estrutura pelas reações de hidrólise e oxidação. Com essa irrigação e precipitação, principalmente de ferro que passa do estado ferroso ( $Fe^{+2}$ ) para estado férrico ( $Fe^{+3}$ ), formando as concreções pela contínua desidratação dos géis que dão origem à hematita ( $Fe_2O_3$ ), a menos que se criem condições que favoreçam a redução (MOIZINHO 2007).

Regime de umidade e pH mais elevados, favorecem as maiores taxas de intemperismo (liberação do ferro), maior mineralização da matéria orgânica e lixiviação de sílica (menor complexação do ferro). Por outro lado, se fatores do meio não favorecem estas condições, haverá dissolução da ferrihidrita e formação de goethita (KER 1997).

#### 4.1 Difração de raios X

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X (XRD) é a mais indicada para a determinação das fases cristalinas. Isto acontece porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração (ALBERS *et al.* 2002).

Os raios X são radiações eletromagnéticas que, ao atingirem o material, excitam os elétrons deste; que vão se movimentar com a mesma frequência e comprimento de onda da radiação incidente. Assim cada elétron se comportará como uma fonte de raios X que emitirá o mesmo comprimento de onda das radiações X que atingiram o material (feixes coerentes). A difração resultante de um cristal compreende posições e intensidades das linhas de difração, sendo uma propriedade física fundamental da substância, servindo para a identificação e estudo de sua estrutura (GOMES 1984).

Conforme a figura 4.1 ilustra, um feixe difratado é produzido quando algumas condições geométricas expressas pela lei de Bragg, que estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina) (GOMES 1984), são obedecidas:

**Equação 5:**

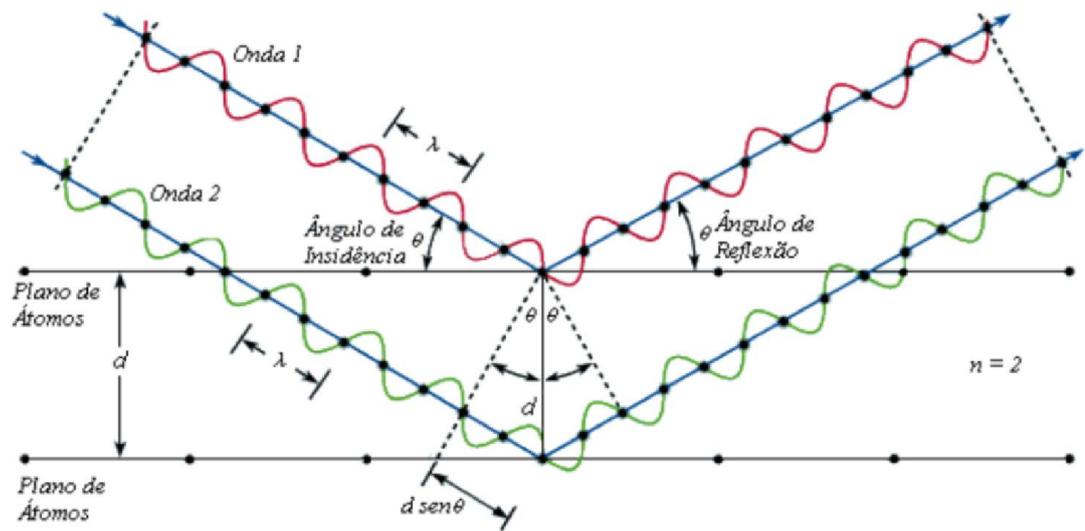
$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Onde  $n$  é um número inteiro (ordem de difração);  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X incidentes;  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  o ângulo de difração.

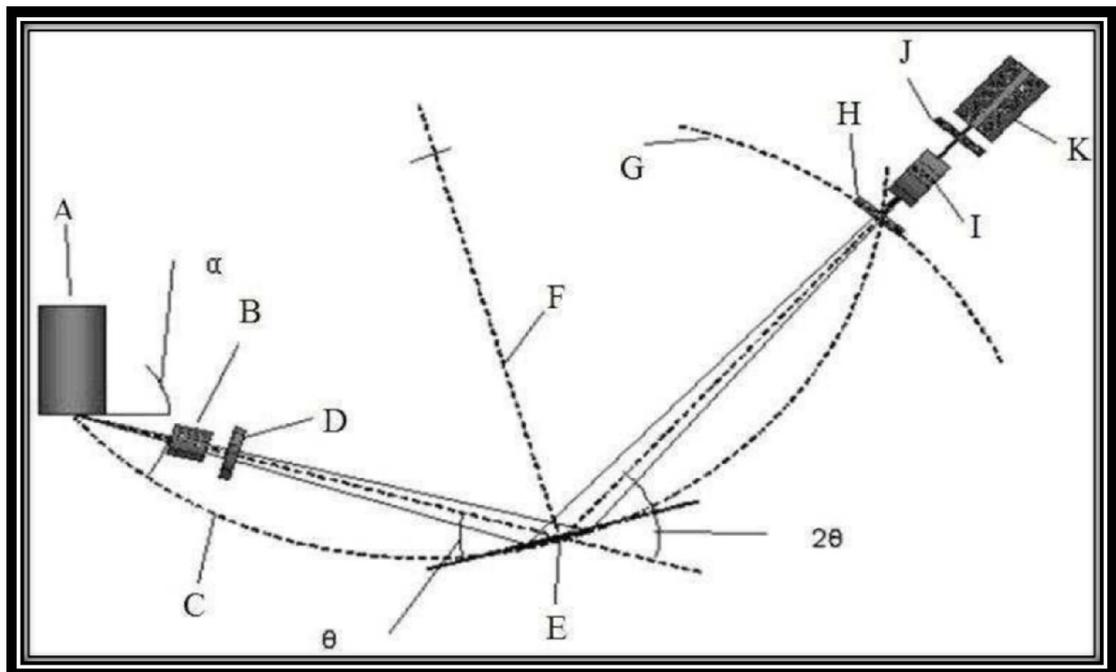
Segundo Gomes (1984), esta equação, conhecida como lei de Bragg, dá a relação entre as posições angulares dos feixes difratados reforçados, em termos do comprimento de onda  $\lambda$  do feixe de raios X incidente e da distância interplanar  $d_{hkl}$  dos planos cristalográficos. Na maior parte dos casos, usa-se difração de primeira ordem, em que  $n = 1$ .

Para identificar o mineral o princípio da interpretação dos difratogramas através da Lei de Bragg consiste no cálculo da distância entre os planos atômicos, após a localização exata dos picos ou das

reflexões correspondentes a um determinado ângulo  $2\theta$ . A expressão desses picos (o tamanho, intensidade) é determinado pela natureza cristalográfica (RESENDE *et al.* 2005).



**Figura 4.1** - Representação esquemática da difração de raios-X entre dois planos de átomo. Fonte: MAGALHÃES (2008).



**Figura 4.2** - Esquema de Geometria de Bragg-Brentano. Fonte: SILVA (2012)

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados, a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases (ALBERS *et al.* 2002). Esta técnica é, também muito precisa nos estudos de gênese do solo principalmente, nas transformações da rocha fresca em solo. Estes estudos subsidiam a sistematização (classificação) dos conhecimentos sobre o poder preditivo do comportamento dos solos (RESENDE *et al.* 2005).

Os principais componentes do difratômetro são apresentados na Figura 4.2, onde (A) é o tubo de raios X; (B e I) são fendas Soller; (C) o círculo focal; (D) fenda de divergência; (E) amostra; (F) eixo de rotação da amostra: perpendicular ao plano da figura; (G) círculo do goniômetro; (H) fenda antiespalhamento; (J) fenda de recepção; e (K) detector.

O feixe de raios X, passa pelas fendas Soller e de divergência e incide na amostra, a qual é fixada sobre o suporte. A amostra sofre movimento de rotação em torno de um eixo perpendicular ao plano do papel. O feixe difratado passa pelas fendas antiespalhamento, Soller e de recepção, incidindo no detector de raios X, o qual está sobre outro suporte. Esses suportes são acoplados mecanicamente de modo que o movimento de  $2x$  graus do detector é acompanhado pela rotação de  $x$  graus da amostra. Esse acoplamento assegura que o ângulo de incidência e o ângulo de reflexão sejam iguais. O detector pode varrer toda a faixa de ângulos com velocidade constante ou ser posicionado manualmente em uma posição desejada (SILVA, 2012).



**Figura 4.3** - Equipamento de Difração de raio X. Fonte: LAMUTA/ UFMT

Os raios X permitem identificar a estrutura dos cristais como sendo composta por um arranjo tridimensional regular de átomos, ajudando a explicar muitas de suas propriedades físicas e químicas. Por exemplo, os cristais tendem a crescer na direção das ligações químicas mais fortes. A orientação direcional das ligações e o tamanho dos íons podem provocar restrições nas formas pelas quais os átomos e moléculas se organizam na estrutura dos minerais (RESENDE *et al.* 2005).

As partículas com dimensões inferiores a  $1\mu\text{m}$  podem apresentar intensidades difratadas em valores de  $2\theta$  pouco superiores e inferiores ao valor do ângulo de Bragg devido ao efeito de alargamento de picos face ao tamanho de partículas. Isso acontece devido ao menor número de planos que difratam os raios X em função das pequenas dimensões dos cristalitos (GOMES, 1984). A largura de um pico está diretamente ligada à perfeição da rede cristalina. Para materiais cristalinos observam-se tipicamente bandas estreitas, enquanto para materiais totalmente amorfos observa-se uma única banda larga e pouco intensa (MAGALHÃES 2008).

Além dos aspectos de identificação, a DRX (Figura 4.3) auxilia na determinação do grau de cristalinidade e do tamanho do cristalito. Quanto mais largo é o pico do difratograma, menor o tamanho do cristalito ou pior o grau de cristalinidade (RESENDE *et al.* 2005).

Para determinar o tamanho médio do cristalito ( $t$ ) usa-se a fórmula de Scherrer, em função da largura ( $\beta$ ) do pico de difração corrigida de interesse. Pode-se observar na equação 6, que  $t$  e  $\beta$  são inversamente proporcionais, isto é, se há uma diminuição na largura do pico então há um aumento no tamanho do cristalito (considerando que a largura do pico de difração é influenciada somente pelo tamanho do cristalito, apesar disso não ser completo, pois distorções na rede também influenciam) (RESENDE *et al.* 2005; GRZEBIELUCKA 2009).

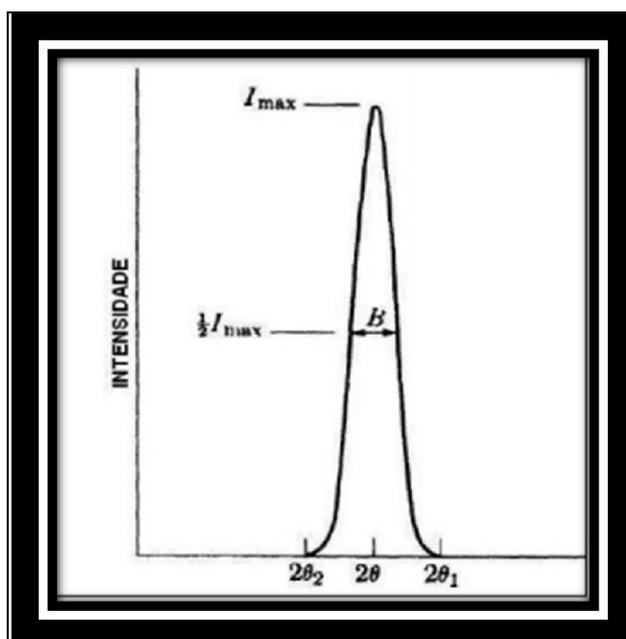
O tamanho médio de cristalito é dado pela seguinte equação:

**Equação 6:**

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Na equação acima  $K$  é uma constante com valor 0,9;  $\lambda$  é o comprimento de onda.

O tamanho do cristal pode sofrer um alargamento do pico (Figura 4.4) devido a erros com calibração do equipamento devido ao: deslocamento do pico, devido à superfície da amostra não ser plana medindo incorretamente a intensidade; foco imperfeito, sobreposição de picos de radiação  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ . Para correção desse erro é comum o uso de padrões internos que permitem determinar a correção das posições dos picos em valores de  $2\theta$  ou  $d$ , com rede cristalina livre de tensões e de tamanho de grão bem superior ao da amostra analisada. Neste trabalho, utiliza-se o padrão silício (GOMES 1984). O pico de difração padrão deve ser obtido sob as mesmas condições instrumentais em que foi realizado o ensaio da amostra. Dessa forma, o valor de  $\beta$  é calculado utilizando a equação:



**Figura 4.4** - Efeito do tamanho de partícula na curva de difração. Fonte: SILVA (2012).

#### Equação 7:

$$\alpha = \sqrt{(FWHM)_a^2 - (FWHM)_p^2}$$

Onde:  $(FWHM)_a$  é a largura a meia altura do pico de difração da amostra e  $(FWHM)_p$  é a largura a meia altura do pico de difração da amostra padrão.

Uma outra forma de identificação dos minerais é a utilização de cartões/tabelas esquematicamente arranjadas. Cada mineral tem sua ficha padrão com a intensidade relativa a cada pico (GOMES 1984). Na ficha como mostra a figura 4.5, além de informações gerais como os picos mais intensos e sua intensidade relativa é dada a composição química (fonte de radiação, filtro usado, referências, sistema cristalográfico, densidade específica) com a sua intensidade relativa ( $I/I_x$ ) e uma identificação dos planos atômicos relativos a cada pico (RESENDE *et al.* 2005).

Este método de identificação apresenta limitações, pois o padrão utilizado na tabela, o grau de hidratação incorreto, alteração do mineral, linhas estranhas provenientes da contaminação do tubo de raios X, efeitos de absorção, alinhamento imperfeito do equipamento e outras causas praticamente inevitáveis também contribuem para o difratograma. Outra dificuldade dessa tabela reside na omissão de aspectos ou da forma dos picos que poderiam auxiliar na identificação.

<b>N/H</b>	<b>H</b>	<b>K</b>	<b>L</b>	<b>d(hkl)</b>	<b>I/I<sub>0</sub>*100, %%</b>
1	1	0	-1	3.34343	100.00
2	1	0	1	3.34343	43.00
3	1	0	0	4.25539	28.00
4	1	1	2	1.81787	19.70
5	1	1	0	2.45685	10.70
6	1	0	2	2.28123	9.30
7	2	0	3	1.37491	9.20
8	2	1	-1	1.54157	8.30
9	2	0	0	2.12769	7.90
10	3	0	-1	1.37200	7.10
11	2	1	-2	1.38211	7.10
12	2	1	1	1.54157	6.60
13	3	1	0	1.18023	5.10
14	2	0	-2	1.67172	5.00
15	1	1	1	2.23661	4.80
16	1	1	4	1.18394	4.50
17	2	1	3	1.19981	4.40
18	3	0	2	1.25596	3.40
19	2	0	1	1.97980	3.30
20	1	0	4	1.28782	3.10

**Figura 4.5** - Cartão *CPDS* do Quartzo. Fonte: [http://database.iem.ac.ru/mincryst/s\\_carta2.php?3902+BDP](http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta2.php?3902+BDP)

A difração de raios X pode não permitir a identificação de todos os constituintes de uma mistura, principalmente daqueles em baixa concentração ou baixa cristalinidade. Os minerais diferem muito em relação aos difratogramas que apresentam, e dependendo da mistura, uma substância é detectável a níveis menores que 1%, enquanto que outras podem ser indetectáveis mesmo em concentração da ordem de 50%.

#### 4.2 Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDX)

A análise por Fluorescência de Raios X (XRF) é um método não destrutivo usado para obter informações qualitativas e quantitativas da composição elementar das amostras (JENKINS 1999). Está baseado na medida das intensidades dos raios X característicos (número de fótons de raios X detectados por unidade de tempo) emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando devidamente excitada (NASCIMENTO FILHO 1999).

Essa técnica apresenta baixo custo por análise, baixo consumo de reagentes e vidraria e não gera nenhum resíduo. O espectrômetro utilizado permitiu com o uso de padrões confeccionados localmente, a construção de curvas de calibração relacionando as intensidades obtidas com os padrões.

A Técnica de Fluorescência de raios X pode ser:

1) Baseada na dispersão por comprimento de onda (WDXRF), utilizando a lei de Bragg na detecção dos raios X característicos, e portanto necessitando de um movimento sincronizado e preciso entre o cristal difrator e o detector, encarecendo o sistema (CUNHA SILVA *et al.*2004).

2) Baseada na dispersão por energia (EDXRF). As sub variantes da técnica EDXRF além da convencional, são: (a) a fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF), possuindo vantagens como quantidades diminutas das amostras (da ordem de 5  $\mu$ l) e menores valores de limites de detecção em relação à EDXRF; (b) a microfluorescência de raios X ( $\mu$ -XRF), sendo a única a fornecer informações sobre a distribuição elementar na amostra (CUNHA SILVA *et al.*2004).

Os raios X emitidos por tubos de raios X, ou raios X ou gama por uma fonte radioativa, excitam os elementos que constituem a amostra, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características de cada elemento, e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra (NASCIMENTO FILHO 1999).

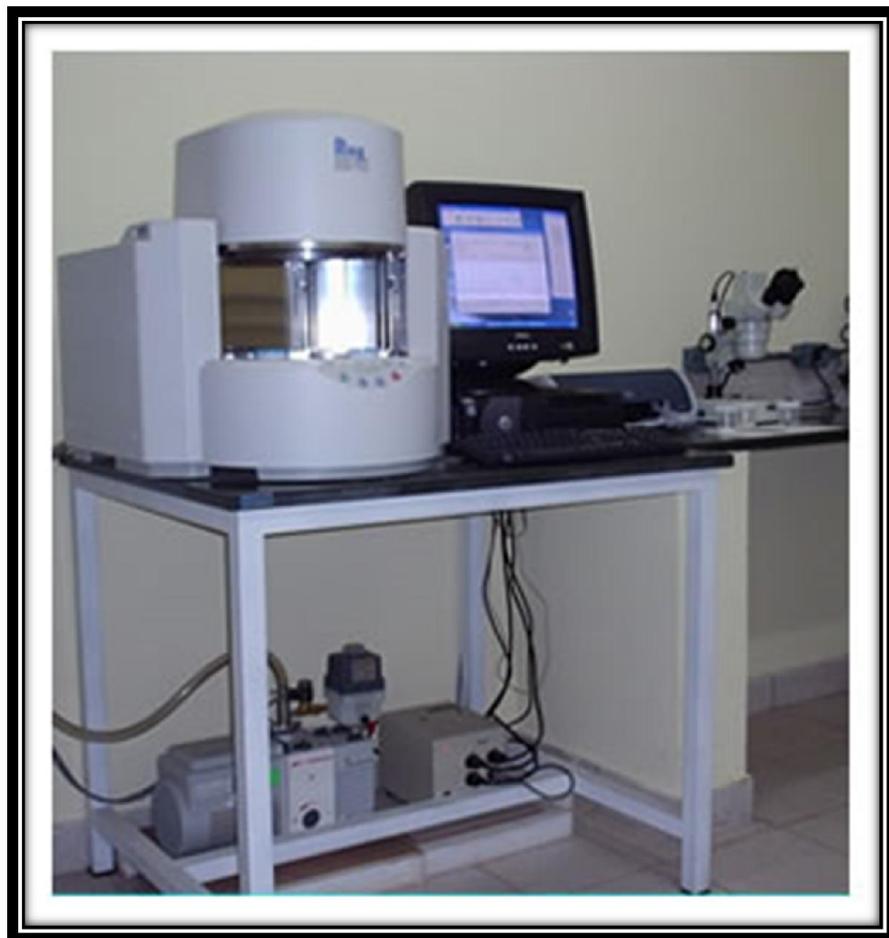
Quando um elemento de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons do interior dos níveis dos átomos, e como consequência disto, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raio X, de energia característica e bem definida para cada elemento. Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: **excitação** dos elementos que constituem a amostra, **dispersão** dos raios X característicos emitidos pela amostra e **detecção** desses raios X (NASCIMENTO FILHO 1999; CUNHA SILVA *et al.*2004; ALEXANDRE & BUENO 2006; SANTOS 2012).

Na técnica de dispersão de energia (ED-XRF), os raios X são detectados através dos pulsos eletrônicos produzidos em um detector apropriado, sendo estes pulsos diretamente proporcionais às energias dos raios X. Os detectores mais utilizados são os cintiladores sólidos de NaI(Tl) e os semicondutores de Si(Li), Ge(Li) e Ge hiperpuro (NASCIMENTO FILHO, 1999).

O Si(Li) é empregado na detecção de raios X  $K\alpha$  emitidos pelos elementos de número atômico na faixa de 13 (Al) a 50 (Sn) e raios X L dos elementos pesados. Devido a sua baixa eficiência para raios X de baixa energia, não são aconselháveis na detecção dos raios X emitidos por elementos leves, ou seja, de número atômico menor que 13. Para os raios X, K de alta energia, emitidos pelos elementos de número atômico alto ( $Z > 50$ ), é mais aconselhável o uso de detector de Ge (Li), devido a sua maior eficiência do que o detector de Si(Li) nesta região (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Na análise por dispersão de energia se utiliza um espectrômetro com energia dispersiva os detectores de estado sólido têm a capacidade de separar os componentes de uma radiação branca e separa as radiações de cada elemento (SANTOS, 2012). Pode utilizar um analisador de pulsos multicanal, acoplado também a um registrador gráfico e uma impressora de dados. Nesse caso, a área sob o pico também é proporcional à intensidade do raio X emitido por um elemento e consequentemente proporcional a sua concentração na amostra (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Esta técnica vem sendo utilizada principalmente para amostras sólidas, permitindo a determinação simultânea ou sequencial da concentração de vários elementos, sem a necessidade de destruição da amostra, ou seja, de modo instrumental, sem nenhum pré-tratamento químico (NASCIMENTO FILHO, 1999).



**Figura 4.6** – Equipamento de Fluorescência de raio X por dispersão em energia. Fonte: LAMUTA/ UFMT.

### 4.3 Espectroscopia Mössbauer

A Espectroscopia Mössbauer, consiste de uma técnica de grande precisão para distinguir entre os estados eletrônicos dos elementos em estudo, a caracterização de compostos organometálicos de ferro ( $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Fe}^{+2}$ ), permite um estudo mais aprofundado sobre o comportamento dos cátions podendo revelar desvios da estrutura na sua forma normal (FONTES *et al.* 1985; PARTITI 2005; DALT 2008; KAPP 2010).

A espectroscopia Mössbauer é baseada no chamado efeito Mössbauer onde estão envolvidas transições nucleares decorrentes da absorção de raios gama. Para que ocorra a absorção de radiação gama essa radiação deve ter energia baixa apropriada para as transições nucleares dos átomos a serem analisados. Os isótopos para os quais ela são  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{129}\text{I}$  e  $^{121}\text{Sb}$  (DALT 2008).

O funcionamento consiste em uma fonte radioativa sendo fixada na ponta de um eixo ligado a um transdutor de velocidade, que executa um movimento oscilatório longitudinal, de velocidade máxima ajustável. Uma fina camada da amostra absorvedora é posta no caminho da radiação colimada e atrás da mesma um detector para os fótons  $\gamma$  transmitidos. Quando o fóton chega a amostra ele pode ou não ser absorvido ressonantemente. No caso de ter a energia requerida para a ressonância, o fóton é absorvido e a reemissão ocorre sem direção preferencial, de forma que alguns fótons incidem no detector. No caso do ferro, por exemplo, uma fonte de  $^{57}\text{Co}$ , ao decair para  $^{57}\text{Fe}$  emite, entre outras, radiação com energia de 14,4 keV. Esta radiação pode ser absorvida por núcleos de  $^{57}\text{Fe}$  presentes na amostra. A intensidade da absorção observada depende da porcentagem e da abundância isotópica do núcleo absorvedor, bem como da fração destes núcleos que realizam absorção ressonante sem sofrer recuo (PARTITI 2005; MAGALHÃES 2008; DALT 2008).

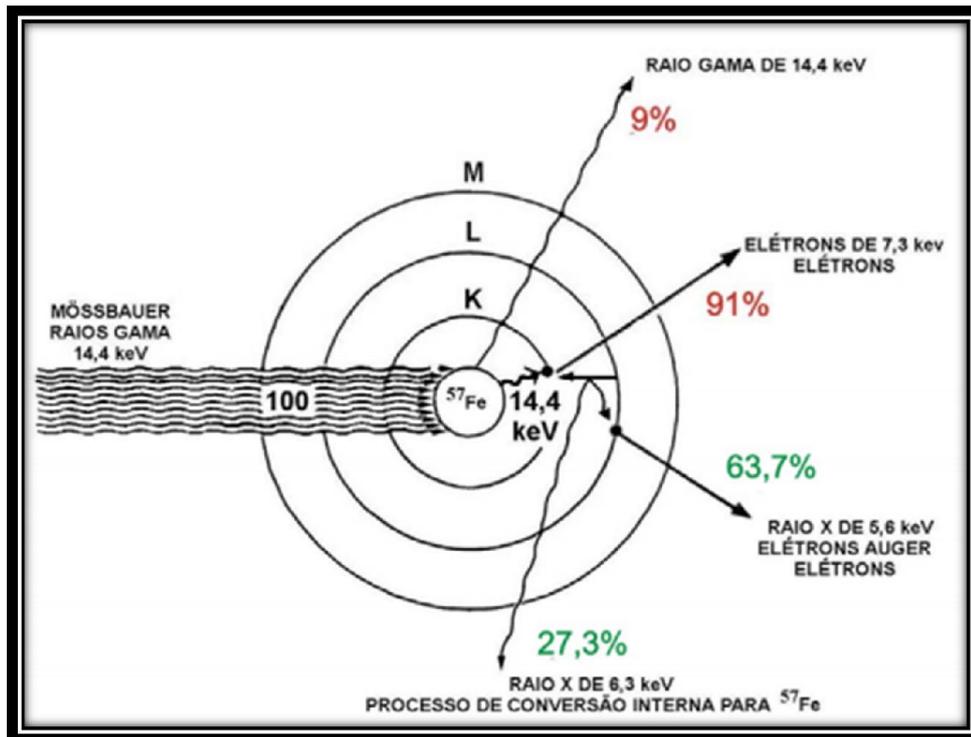


Figura 4.7 – Esquema da desexcitação do átomo de  $^{57}\text{Fe}$ . Fonte: Magalhães (2008).

Interações entre os núcleos absorvedores com outros núcleos são chamadas de interações Mössbauer, com elétrons e com campos eletromagnéticos externos podem provocar o deslocamento e/ou o desdobramento de seus níveis de energia, de forma que a energia emitida pela fonte possa não mais ser absorvida. Para contornar este problema, a fonte de radiação é mantida em movimento oscilatório (Figura 4.7), de forma que o efeito Doppler causado por este movimento varie constantemente a energia emitida, possibilitando fazer uma varredura da absorção dentro de uma faixa de energia. É por este motivo que os espectros Mössbauer são geralmente mostrados em termo de velocidade da fonte (em mm/s) (MAGALHÃES 2008).

As interações e os parâmetros hiperfinos do  $^{57}\text{Fe}$  (Figura 4.8), como núcleo absorvedor são:

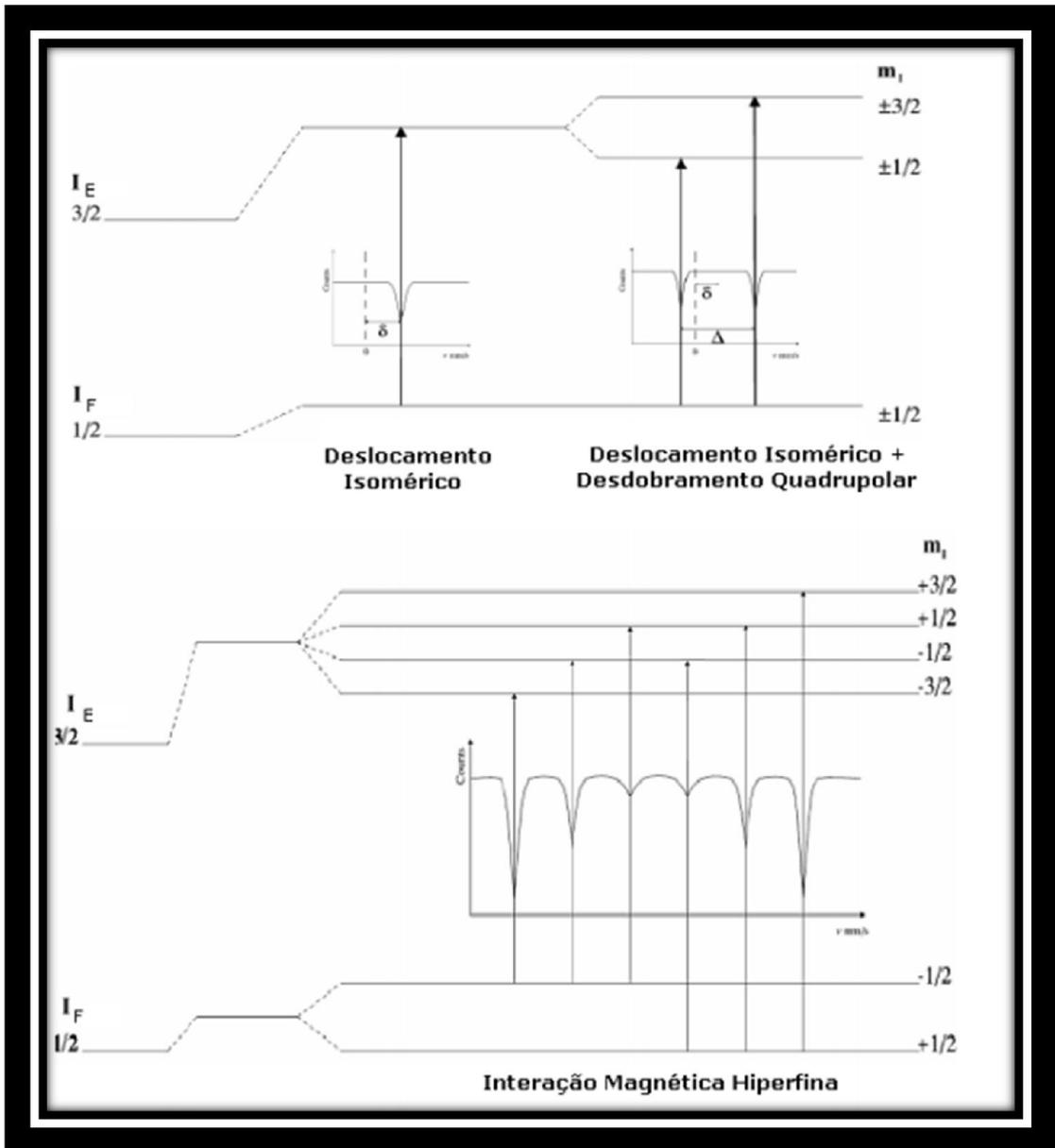
1) Deslocamento isomérico ( $\gamma$ )- Também conhecida como interação monopolar elétrica, resulta do deslocamento dos níveis do núcleo. Causado pela interação eletrostática da carga nuclear com os elétrons da camada mais próxima, estando presente tanto na fonte como na amostra (KAPP 2010).

2) Desdobramento quadrupolar ( $\Delta E_Q$ )- Medida do desvio da simetria esférica da massa nuclear. Quando um átomo presente na amostra está rodeado por vizinhos que obedecem a simetria cúbica, a distribuição de cargas eletrônica deste átomo é simétrica e a interação entre os elétrons que

o rodeiam e o momento quadrupolar elétrico do núcleo será nula. Já se a simetria dos vizinhos for diferente da simetria cúbica o momento quadrupolar interage com o gradiente de campo elétrico causado pelos vizinhos, ou por serem diferentes ou por apresentarem distribuição eletrônica não esférica, dando origem ao desdobramento quadrupolar (KAPP 2010).

3) Interação hiperfina magnética ( $B_{HF}$ )- É a interação entre o momento de dipolo magnético nuclear e o campo magnético gerado pelas cargas externas ao núcleo, que abre completamente a degenerescência dos estados nucleares. A cada estado que possui spin  $L$ , passará a ter  $2L+1$  subníveis, correspondentes às orientações do spin nuclear em relação ao campo magnético (KAPP 2010).

Vários trabalhos sobre a caracterização Mössbauer em fases ferruginosas presentes nos solos mostram claramente que, embora cada componente ferruginoso tenha um conjunto de parâmetros característicos, os efeitos do tamanho da partícula e da substituição isomórfica tendem a influenciar esses valores. Em geral, esses problemas podem ser resolvidos por meio de um estudo detalhado, variando a temperatura da amostra durante a medida, em conjunto com os resultados de outras análises físico-químicas (FONTES *et al.* 1985).



**Figura 4.8** – Níveis nucleares desdobrados devido ao deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e interação hiperfina magnética no  $^{57}\text{Fe}$  e o espectro Mössbauer. Fonte: KAPP (2010).

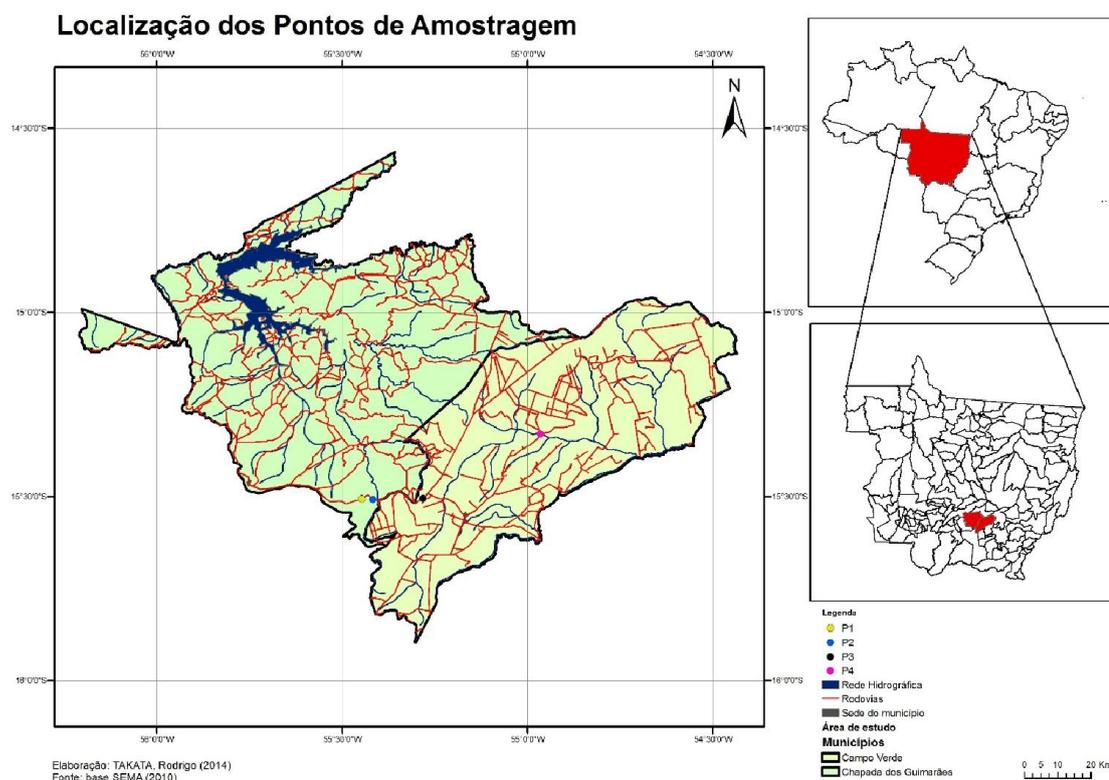
# CAPÍTULO 5

## METODOLOGIA

### 5.1 – Obtenção das amostras em campo.

Para a obtenção e análise dos materiais concrecionários, foi feito o reconhecimento de campo com base no entendimento da distribuição dessas estruturas no relevo regional e com isso obter as amostras em alguns pontos, para, posteriormente, efetivar a caracterização química dos principais componentes que constituem as estruturas concrecionárias e de seus respectivos materiais de recobrimento e subjacentes. O mapa da Figura 5.1 indica a localização dos pontos de coleta das amostras utilizadas neste trabalho.

Assim, buscando analisar o comportamento dos materiais lateríticos presentes em duas situações de formas de relevo comuns no Planalto dos Guimarães, ou seja, (I) próximo à borda da Escarpa – pontos P1 (amostras de superfície), P2 (perfil incompleto) e P4 (perfil completo) e (II) interior do Planalto - ponto P3 (perfil completo), foram coletadas amostras de materiais de cobertura, laterítico e subjacente nos perfis. A tabela 6.1 apresenta uma descrição detalhada dos pontos nos quais foram obtidas as amostras, e a figura 6.2 um esquema dos perfis concrecionários encontrados em cada ponto.

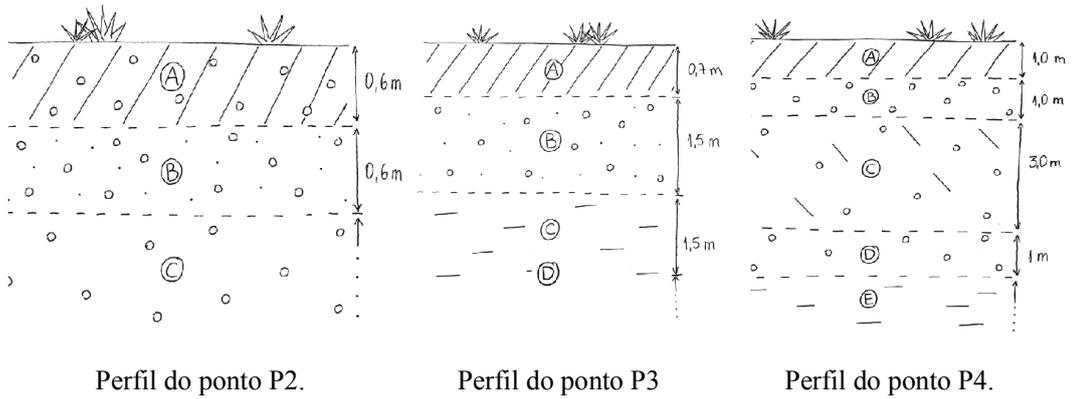


**Figura 5.1** - Mapa de localização dos pontos de coleta das amostras. Elaboração: **Rodrigo Tsuyoshi Takata**

**Tabela 5.1** - Descrição dos pontos de coleta das amostras de material concrecionário analisadas no trabalho.

Ponto	Coordenadas	Descrição
P1	15° 30' 21,06" 55° 26' 50,64"	Ponto junto à borda da escarpa, próximo à rodovia MT-251. Área com cobertura de material concrecionário pisolítico em superfície plana em meio a vegetação de Cerrado. Cabe destacar a ocorrência de uma fina camada de material de coloração preta sobre os fragmentos de concreções. A amostra <b>A</b> foi obtida no topo da superfície exposta do perfil laterítico. Altitude: 689 metros. Figura 6.3.
P2	15° 30' 17,46" 55° 16' 53,82"	Ponto situado próximo à borda da escarpa, junto à rodovia MT-251. Local de retirada de concreções para pavimentação de estradas. A amostra <b>A</b> foi obtida no topo do perfil, a amostra <b>B</b> no meio do perfil e a amostra <b>C</b> na base exposta do perfil concrecionário de aproximadamente 2,5 metros. Neste caso, devido à pouca profundidade do corte do leito da rodovia não foi possível ter acesso ao perfil concrecionário completo. Altitude: 742 metros. Figura 6.4.
P3	15° 19' 45,78" 54° 57' 56,34"	Ponto situado mais para o interior do Planalto dos Guimarães, junto à ponte na MT-140, no vale do Rio das Mortes. Local de exploração do material concrecionário em meio à lavoura de soja. Neste ponto foram coletadas amostras do topo e da base de um perfil de aproximadamente 4 metros de altura. A amostra <b>A</b> representa o material de cobertura (Latossolo Amarelo), a amostra <b>B</b> o topo do perfil concrecionário – mais homogêneo em termos de cor e apresentando coloração vermelho escura - e as amostras <b>C</b> e <b>D</b> a base do perfil – tendendo ao roxo e apresentando manchas amareladas (mosqueado). Altitude: 625 metros. Figura 6.5.
P4	15° 30' 27,36" 55° 25' 02,52"	Ponto situado mais próximo à borda da escarpa, às margens da MT-251. Neste local, devido ao leito da rodovia ser mais profundo, há uma boa exposição de um perfil do material concrecionário em questão. A amostra <b>A</b> representa o material de cobertura (Latossolo Vermelho), a amostra <b>B</b> foi retirada do topo do perfil concrecionário, a amostra <b>C</b> do meio do perfil, e as amostras <b>D</b> e <b>E</b> da base do perfil concrecionário. O perfil apresenta aproximadamente 5 metros de altura. Altitude: 615 metros. Figura 6.6.

A partir do reconhecimento da área e escolha dos pontos com exposições de perfis lateríticos foram coletadas amostras ao longo destes, conforme representado nos esquemas da Figura 5.2.



**Figura 5.2** – Representação esquemática dos perfis lateríticos de cada ponto de coleta e os respectivos níveis de onde foram retiradas as amostras. Fonte: Informações obtidas *in loco* durante os trabalhos de campo.

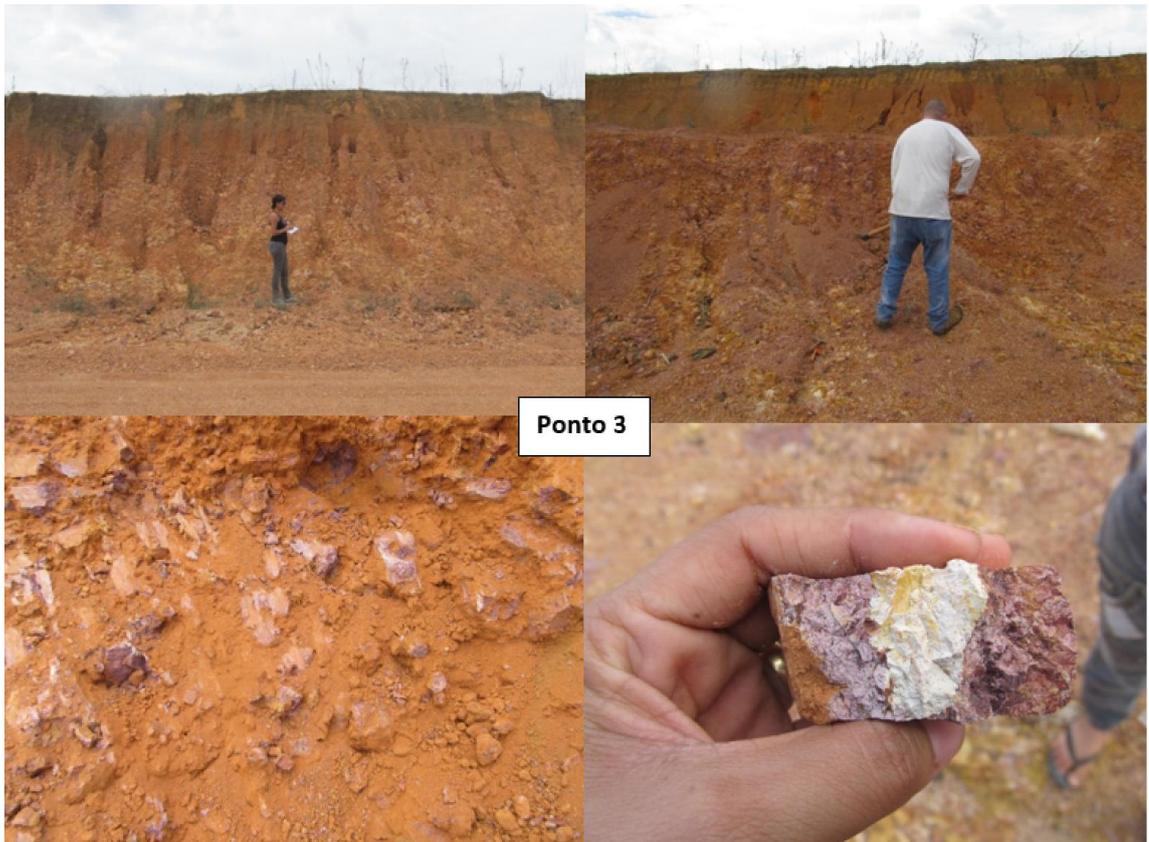


**Figura 5.3** - Local de retirada das amostras do Ponto 1.



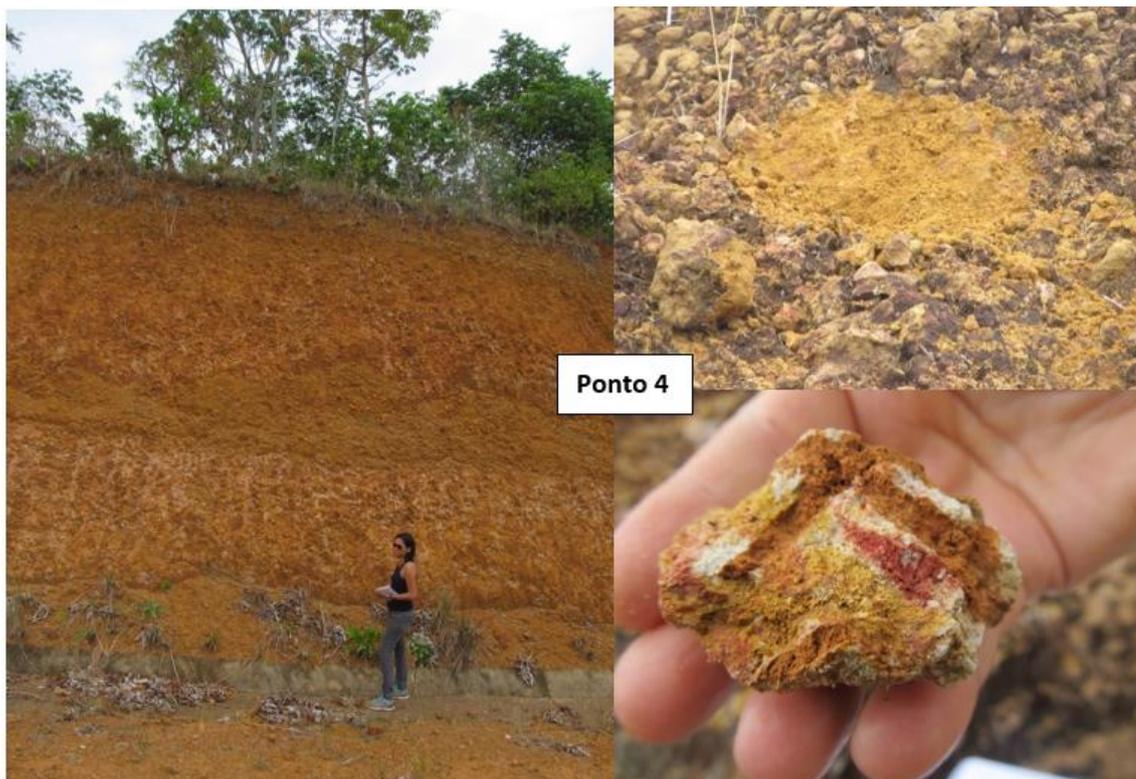
Ponto 2

Figura 5.4 - Local de retirada das amostras do Ponto 2.



Ponto 3

Figura 5.5 - Local de retirada das amostras do Ponto 3.



**Figura 5.6** - Local de retirada das amostras do Ponto 4.

## 5.2 – Preparação e análise das amostras.

As amostras foram secas, maceradas e homogeneizadas utilizando um moinho de panela e cilindros de carbeto de tungstênio, da marca AMEF, por um período de 100 segundos.

As análises químicas por Espectrometria de Raios X por Dispersão em Energia (EDX) e da estrutura cristalina por Difração de Raios X (XRD) foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Técnicas Analíticas (LAMUTA) do Instituto de Ciências Exatas e da Terra (ICET) da Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT). A análise por espectroscopia Mossbauer foram realizadas na Universidade Federal de Minas Gerais no Grupo de Química Ambiental, Novos Materiais e Mössbauer do Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas (ICEx).

## 5.3- Síntese por Gelificação-Combustão (Gel-Combustão)

Para confecção dos padrões foi utilizada a síntese de gelificação-combustão, sendo um método químico que permite a obtenção de óxidos puros e homogeneidade do material sintetizado. É considerado um método versátil, porque permite a síntese de praticamente todo o tipo de óxido, seja ele simples ou composto. É também considerado flexível, pois permite diferentes rotas de síntese que irão

determinar diferentes características estruturais, por exemplo: o tamanho médio dos poros e grãos modificando o combustível utilizado (SILVA, 2012; SANTIAGO 2013).

Essa síntese pode ser classificada em dois tipos, seguindo a estequiometria dos reagentes do material precursor, onde for pré fixada a quantidade estequiométrica dos reagentes do material ela é técnica de gelificação-combustão com rota estequiométrica e caso não seja pré-fixado será chamado de gelificação-combustão com rota não estequiométrica (FÁBREGAS 2008 *apud* SILVA 2012).

A técnica possui as seguintes fases:

- 1) Preparação da solução precursora- Obtida pela junção do reagente que contenha os cátions de interesse (neste trabalho os nitratos), e um combustível orgânico (neste trabalho glicina) misturados em água.
- 2) Gelificação do material – A solução é aquecida, transformando em um gel viscoso (gelificação) que se espumifica.
- 3) Combustão- O material em forma de espuma entra em combustão.

Durante a combustão, a reação é exotérmica e rápida, devido à reação de oxidação-redução na qual os íons de nitrato são oxidados e o combustível glicina reduzido. Essa combustão exotérmica libera grande quantidade de gases que, ao entrar em contato com o material gelificado-espumificado desintegra-o, transformando em óxido nanoestruturado com cinzas orgânicas. Após a combustão esse material é levado ao forno de alta temperatura (mufla) para que as cinzas orgânicas possam ser eliminadas (SILVA 2012).

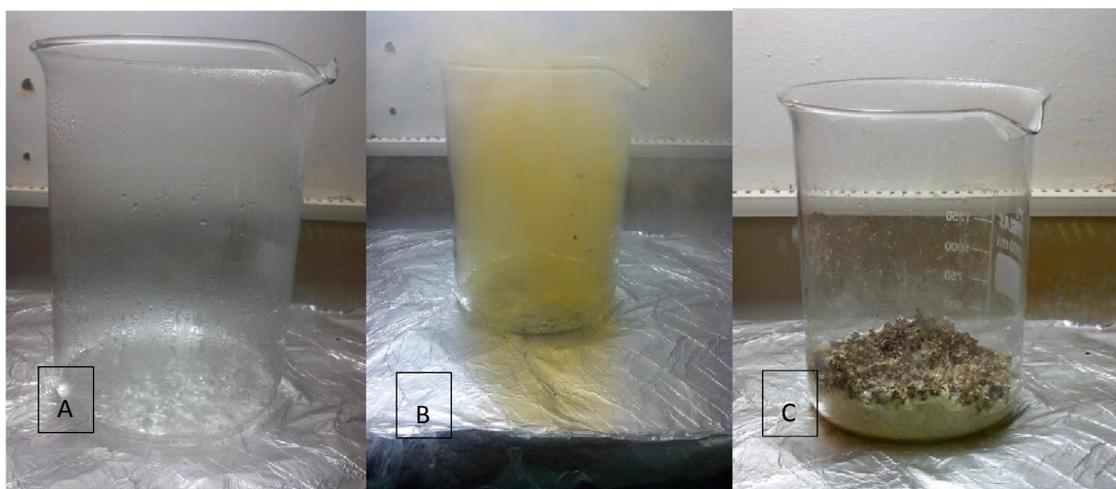
Os reagentes nitrato de ferro e nitrato de alumínio foram utilizados como precursores junto com combustível glicina, preparando uma solução ácida.

Este método de síntese de gelificação por rota não estequiométrica foi escolhido pela sua versatilidade, por produzir boa quantidade de amostra por síntese, e devido ao material sintetizado ser nanoestruturado, com tamanho de cristalito próximo ao do material aqui estudado.

Para a obtenção do óxido de ferro (Figura 5.1) foram utilizados 151,44g de nitrato de ferro e 32,363g de glicina, para solubilização dos reagentes com 100ml de água destilada. Para obtenção de óxido de alumínio foram utilizados 75g de nitrato de alumínio e 17,26g de glicina, para solubilização com 100ml de água destilada. Após isso a solução foi levada, a uma chapa aquecedora para se obter uma solução concentrada, a temperatura máxima foi de 300°C.

O resíduo foi transferido para uma capsula de porcelana e levado à mufla para a calcinação numa temperatura de 400°C durante 4 horas.

Após a calcinação foi feita a pulverização dos óxidos.

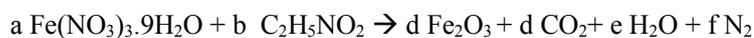


**Figura 5.7** - Etapas da síntese de gel-combustão para obtenção do óxido de alumínio. a) Gelificação, b) Combustão, c) Material Sintetizado.

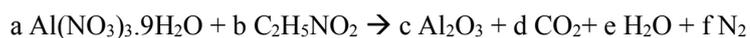
#### 5.4 – Preparação dos padrões externos

Para a preparação dos padrões externos foram utilizados os pós nanoestruturados obtidos pela síntese de gel-combustão (óxidos de ferro e alumínio), e os óxidos de silício e titânio. Para a síntese foram feitos os cálculos das concentrações para cada reagente como mostra a equação 7 e 8.

##### Equação 8:



##### Equação 9:



Os reagentes usados na elaboração das soluções precursoras estão descritos na Tabela 5.1.

**Tabela 5.2** - Reagentes utilizados nas sínteses de gel-combustão.

Nome	Fórmula Química	Marca
Glicina	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	Vetec
Nitrato de alumínio nonahidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Synth
Nitrato de Ferro III nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Vetec
Silício	$\text{SiO}_2$	Sigma-Aldrich
Titânio	$\text{TiO}_2$	Manipulado

Realizadas as sínteses dos pós nanoestruturados, deu-se início à preparação dos padrões externos. Foram montados pesando-se quantidades pré-definidas de cada óxido, posteriormente homogeneizadas utilizando almofariz e pistilo de ágata, e então prensadas (3 a 5 toneladas) de maneira similar à das amostras de EDX, possibilitando a quantificação desses elementos pelo método de curva de calibração (JENKINS *et al.* 1981).

#### Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDX)

Para a análise química por EDX foram preparadas pastilhas prensadas a partir do pó pulverizado. Para as medidas utilizou-se um equipamento Shimadzu modelo EDX-700HS, equipado com tubo de Rh e detector de Si(Li) resfriado por nitrogênio líquido, capaz de realizar análises quantitativas por meio de padrões internos através da rotina Qualitativas-Quantitativas (Qual-Quant FP) do software do equipamento, e por curva de calibração.

Para cada espectro foi utilizado um tempo de contagem de 100 segundos. Para a aquisição do espectro foi utilizado um feixe de 10 mm de diâmetro e tensões no tubo de 15 kV para a detecção dos elementos do Na ao Sc e de 50 kV para a detecção do Ti ao U. Todos os espectros foram adquiridos em vácuo, de maneira a melhorar a precisão das medidas para os elementos mais leves, cujas radiações características são fortemente absorvidas pela matéria (inclusive pelo próprio ar).

Os espectros obtidos foram armazenados no computador e para realização dos cálculos e obtenção da curva de calibração.

#### Difração de Raios X (XRD)

Foram realizados ensaios de difratometria de raios X para a determinação da composição mineralógica das amostras.

As análises por XRD foram realizadas utilizando porta-amostra de preenchimento frontal, conforme o procedimento de Buhrke *et al.* (1998). Para esta análise foi utilizado um equipamento Shimadzu modelo XRD-6000 equipado com tubo de cobre e monocromador de grafite, em geometria de Bragg-Brentano. Os perfis foram adquiridos entre 10 e 100 graus, com passos de 0,02 graus, tempo de aquisição por passo de 1,20 segundos, fendas de divergência e espalhamento de 1 grau e fenda de recepção de 0,30 mm. Os erros experimentais foram determinados como sendo menores que o passo angular utilizado (0,02°), através da medida de um padrão de silício em pó.

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras foi feita através de comparação com as fichas cristalográficas da base de dados do Mincrust (disponível no site <http://database.iem.ac.ru/mincryst/>), na qual foi possível obter o cartão de informações completas de

cada mineral. Utilizou-se a formula de Scherrer (RESENDE *et al.* 2005) para determinação do tamanho do cristalito. O alargamento instrumental foi determinado a partir das larguras de linha obtidas para um padrão de  $Y_2O_3$  (GALVÃO 2011).

#### Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram coletados no modo de transmissão em aceleração constante. A fonte de radiação foi  $^{57}Co/Rh$  a 10 mCi e a coleta foi conduzida a 298 K. Os dados foram registrados em 1024 canais e ajustados com uma distribuição de sítios cristalinos, através do método dos mínimos quadrados pelo programa Normos 95. O deslocamento isomérico foi determinado em relação ao  $\alpha$ -Fe. Foi utilizado 100 mg/cm<sup>2</sup> de amostra.

## CAPITULO 6

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 6.1 apresenta os dados referentes à composição química (em porcentagem de massa) dos materiais mencionados anteriormente, obtidos por EDX, conforme detalhado na metodologia. Em relação aos dados apresentados nota-se que os principais componentes típicos de lateritas (Si, Fe e Al), em geral presentes na forma de óxidos, se destacam em relação ao titânio, potássio e vários outros elementos que aparecem com baixíssima expressividade.

**Tabela 6.1** - Composição química, em porcentagem de massa, dos materiais de cobertura, laterítico e subjacente em três diferentes pontos de coleta no Planalto e Chapada dos Guimarães – MT.

Amostras	Composição Química (.wt.%)																	
	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	CuO	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	ZnO	MnO	SrO	MgO	BaO
<b>P2A</b>	36,0	35,9	26,7	1,4	0,27	0,12	0,05	0,06	0,02	0,02	0,01	-	-	0,02	0,05	-	-	-
<b>P2B</b>	45,3	25,4	28,0	1,4	0,26	0,09	-	-	0,03	0,01	0,01	-	-	0,02	0,04	0,01	-	-
<b>P2C</b>	26,7	57,8	14,2	1,3	0,09	0,09	-	0,04	0,03	0,02	0,01	-	-	0,01	0,06	-	-	-
<b>P3A</b>	38,2	14,4	45,1	2,3	0,15	0,05	0,04	0,09	0,02	0,01	0,01	0,04	-	-	0,02	0,01	1,1	-
<b>P3B</b>	27,5	39,2	32,5	0,8	0,17	0,14	-	0,04	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-	1,3
<b>P3C</b>	57,4	7,0	34,5	1,1	0,61	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	-	-	0,01	-	0,02	-	-
<b>P3D</b>	58,7	5,5	34,7	1,1	0,58	0,02	0,00	-	0,01	0,01	0,01	-	-	0,01	-	-	-	-
<b>P4A</b>	44,5	26,2	28,0	1,2	0,28	0,06	0,03	0,06	0,02	0,01	0,01	-	-	0,01	0,03	-	-	-
<b>P4B</b>	36,5	40,8	21,3	1,3	0,33	0,07	0,10	0,06	0,03	0,02	0,01	0,02	-	0,01	0,04	-	-	-
<b>P4C</b>	41,5	34,0	24,6	0,9	0,39	0,09	0,08	0,03	0,02	0,02	0,01	-	0,02	0,01	0,07	-	0,2	-
<b>P4D</b>	54,8	11,3	32,6	1,3	0,55	0,04	0,04	0,07	0,01	0,01	0,01	-	-	0,01	0,01	0,01	0,6	-
<b>P4E</b>	57,8	9,1	31,9	1,2	0,71	0,05	0,09	0,09	0,01	0,01	0,00	-	-	0,01	0,04	0,01	-	0,1

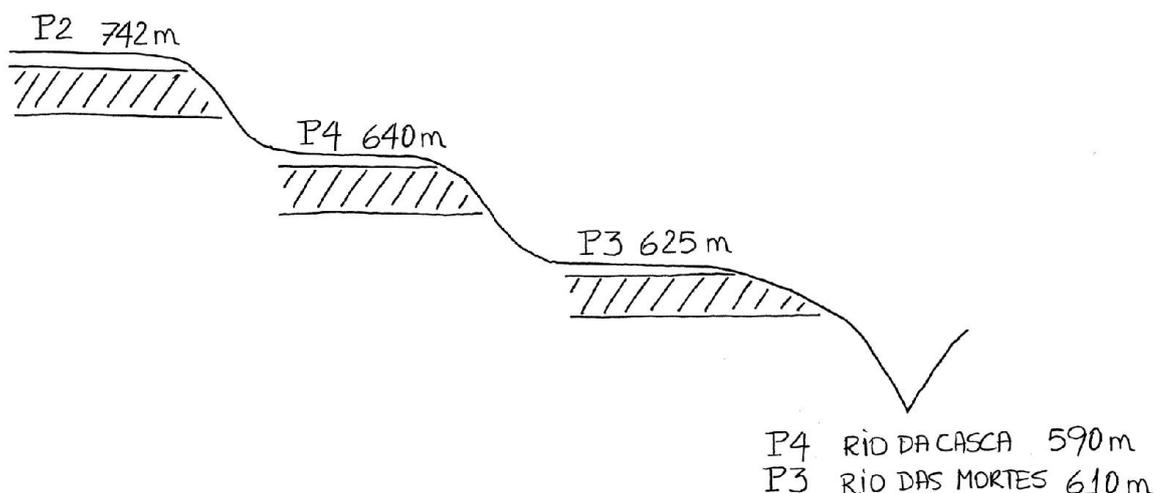
Primeiramente deve ser destacado que, em decorrência do uso da técnica de EDX, os dados químicos apresentados referem-se à quantidade total dos principais componentes presente nas amostras analisadas, sem a informação da(s) fase(s) estrutural(is) ou real(is) estado(s) de oxidação no(s) qual(is)

eles se encontram em cada amostra, porém alguns desses aspectos serão analisados mais a frente, ao serem apresentados os dados obtidos por XRD e espectroscopia Mössbauer.

Nas análises químicas das amostras dos três perfis, observa-se que as diferentes amostras apresentaram valores elevados em relação aos seus principais componentes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), com variações importantes entre os perfis de cada ponto e também entre os setores dos perfis de um mesmo ponto – P2 (A, B e C), P3 (A, B, C e D) e P4 (A, B, C, D e E), fato que pode ser relacionado à própria particularidade de cada situação nas quais ocorrem as formações lateríticas, como por exemplo, em relação à condição climática (fator de gênese do material) ou relevo, que podem proporcionar variações em seu padrão.

Segundo os dados da Tabela 6.2, no que se refere às amostras dos pontos P3 e P4, percebe-se claramente a redução do conteúdo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no perfil em função da profundidade, uma vez que nas amostras P3C, P3D, P4D e P4E se destacam os componentes  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , revelando o setor inferior do mesmo onde ocorre a transição entre o perfil laterítico e a rocha sedimentar, evidenciando o nível da laterita no perfil. Por outro lado, no perfil do ponto P2 observa-se que no seu nível mais inferior (amostra P2C) ocorre um decréscimo de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e aumento de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Isso deve estar relacionado com a própria condição do perfil no qual as amostras foram retiradas, ou seja, o topo e meio de uma camada laterítica, uma vez que os demais perfis analisados apresentavam entre 4 e 6 m, e para este foi possível obter amostras com até 2,5 m de profundidade, apenas. Outra informação que corrobora esta argumentação, é que, neste ponto, não foi possível ter acesso ao nível de transição do material pisolítico para a rocha sedimentar, algo verificado nos demais perfis estudados neste trabalho, conforme pode ser averiguado a partir da composição química presente nos materiais da base dos respectivos perfis e, posteriormente, também nos dados obtidos pela técnica de difração de raios X (XRD).

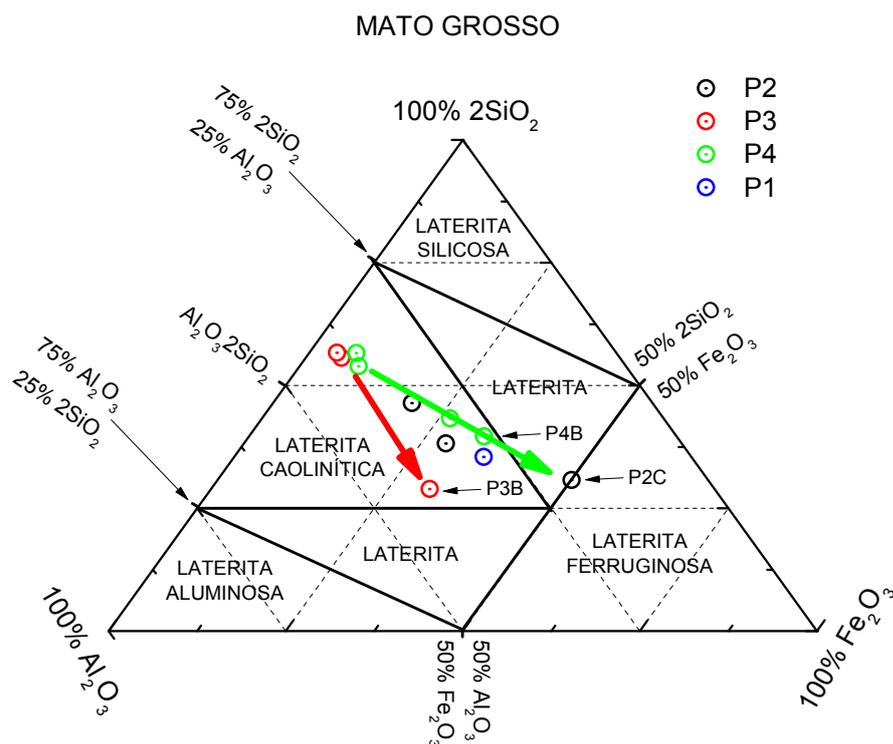
Conforme descrito anteriormente, em termos topográficos, o meio onde está situado o nível laterítico do ponto P3 apresenta a condição de baixa drenagem, dentre os pontos analisados no trabalho, pois o mesmo se encontra no sopé da vertente com altitude de cerca de 625 metros, próximo ao Vale do Rio das Mortes. Assim sendo, corresponde ao setor do relevo sujeito a ação mais intensa da água sub-superficial, ou seja, com uma forte atuação do hidromorfismo. Já o ponto P4 apresenta relativa drenagem, situado em meio a vertente no vale de um tributário do Rio das Mortes, próximo ao balneário da Cachoeira da Martinha. Por outro lado, o perfil laterítico do ponto P2 apresenta a melhor condição de drenagem dentre os pontos analisados, fazendo parte do topo de uma colina ampla com altitude em torno 742 metros, situada junto a MT-251, próximo à cidade de Campo Verde-MT. A Figura 6.1 expressa de forma esquemática as três situações apresentadas.



**Figura 6.1** – Aspecto geral do relevo onde foram obtidas as amostras lateríticas.

De acordo com as definições estabelecidas por Schellman (1982) *apud* Melfi (1994), foi utilizado um diagrama triangular em função das composições químicas em percentuais molares de  $2\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , para definir os tipos das lateritas estudadas. Conforme pode ser verificado da Figura 6.8, as amostras obtidas nos diferentes perfis são classificadas como sendo de lateritas caulínicas, exceto a amostra P2C que por apresentar maior conteúdo de ferro total, foi classificada como laterita propriamente dita, tendendo a laterita ferruginosa.

As amostras P3C, P3D, P4D e P4E são as que apresentam maior quantidade de caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), evidenciando pela às composições químicas e confirmada no diagrama trielementar de Schellmann (Figura 6.2). Nesta figura, é possível observar que as amostras ambientes mais drenados (P1, P2 e P4), o processo de lateritização favorece uma maior concentração de ferro nas lateritas (seta verde na Figura 6.2). Por outro lado, no caso de ambientes menos drenados, o processo de lateritização favorece um maior enriquecimento de alumínio (seta vermelha na Figura 6.2). Segundo Ferrari (2006), essa informação é condizente com o esperado para a gênese de depósitos bauxíticos que, em comparação com os modelos aceitos para a gênese de depósitos lateríticos, exigem maior quantidade de água disponível no sistema (maior pluviosidade) e menor tempo (ou mesmo ausência, segundo o modelo) de estações secas para sua formação.



**Figura 6.2** – Diagrama triangular dos conteúdos molares de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$  das amostras, baseado no Diagrama de Schellmann (1982) *apud* Melfi (1994).

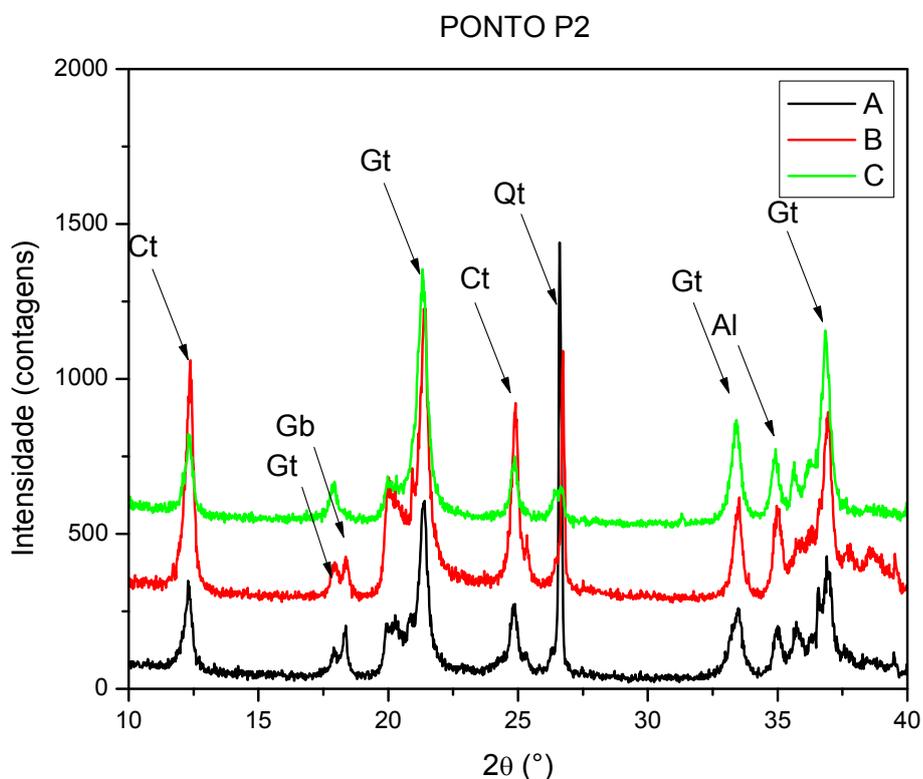
Ainda com relação à Figura 6.2, nota-se que as amostras de topo de perfil (P2C, P3B e P4B) são as que apresentam processo de lateritização mais avançado em cada perfil (maior conteúdo de ferro e alumínio).

Nas figuras 6.3, 6.4 e 6.5 são apresentados os difratogramas obtidos a partir da análise das amostras coletadas ao longo dos perfis dos pontos P2 (P2A; P2B; P2C), P3 (P3A; P3B; P3C; P3D) e P4 (P4A; P4B; P4C; P4D; P4E), respectivamente. O difratograma da amostra P1A é mostrado na Figura 6.6. Nota-se que em nenhum dos difratogramas obtidos há picos visíveis de difração referentes à fase hematita, que deveria aparecer em posições próximas de  $24,15^\circ$  e  $34,6^\circ$  em  $2\theta$ . Este fato não significa ausência de hematita nas amostras, mas sim que, se presente, este mineral estará em quantidade muito pequena e/ou com altíssimo grau de alteração em sua estrutura cristalina, e/ou apresentando muito pequeno tamanho de cristalito, fatos que impedem sua detecção por XRD convencional. Por outro lado, em praticamente todos os difratogramas é possível identificar picos que indicam a presença de caulinita (Ct), goethita (Gt), gibbsita (Gb), quartzo (Qt) e alumina (Al), conforme representado nas figuras.

A Figura 6.3 apresenta os difratogramas das amostras coletadas no ponto P2. A amostra P2C (meio do perfil concrecionário) foi a que apresentou maior quantidade de caulinita para este perfil. A

amostra P2A apresenta maior quantidade de cristaltos de quartzo, algo que diminui em relação às demais camadas do perfil laterítico do referido ponto. Todavia, a ausência do pico em  $20,8^\circ$  em  $2\theta$ , que pode ser vinculado à presença de quartzo mais preservado, permite inferir que a estrutura atômica do quartzo está bastante alterada para todas as amostras do perfil.

Os picos da alumina ( $Al_2O_3$ ), Figura 6.3, estão presentes em torno das posições  $25,6^\circ$  e  $35,2^\circ$  em  $2\theta$ . Em relação ao comportamento do pico em torno de  $35,2^\circ$  em  $2\theta$ , pode-se observar que a quantidade de óxido de alumínio aumenta com a profundidade do perfil. Neste difratograma também foi possível verificar que há gibbsita em maior quantidade nas amostras do setor superficial e do meio do perfil (amostras P2A e P2B), e menor quantidade na base do perfil (amostra P2C).

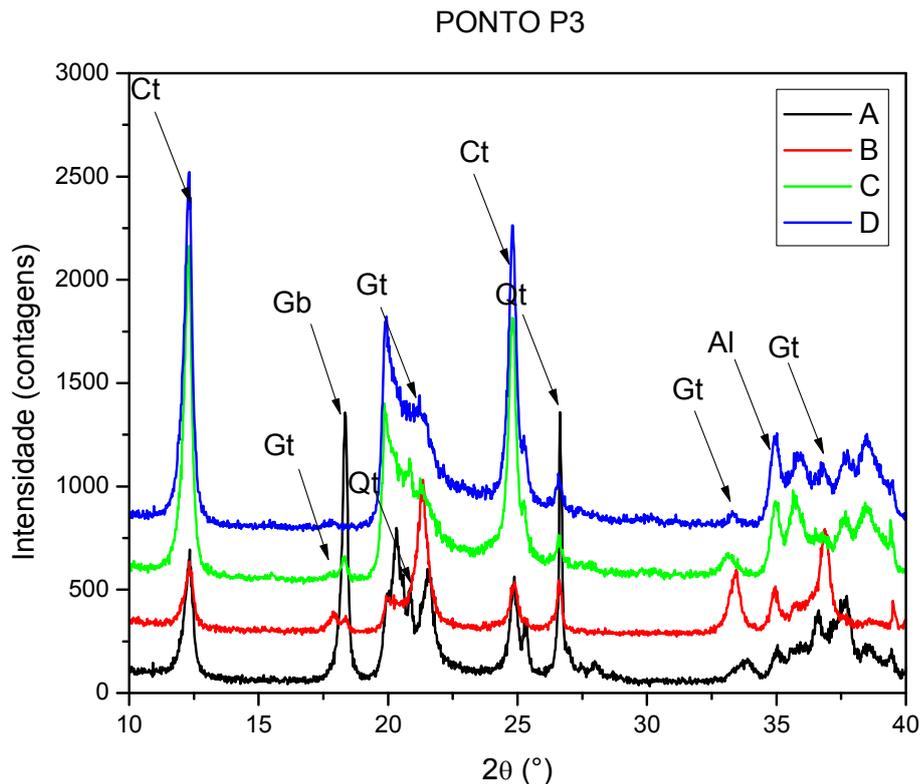


**Figura 6.3** – Difratogramas das amostras coletadas no ponto P2 (Ct – caulinita; Gt – goethita; Gb – gibbsita; Qt – quartzo; Al – alumina).

A Figura 6.4 apresenta os difratogramas das amostras coletadas no ponto P3. De acordo com os resultados, percebe-se que as amostras P3C e P3D (base do perfil concrecionário) foram as que apresentaram maior quantidade de caulinita. A amostra P3A (Latossolo Amarelo) apresenta traços de

quartzo mais preservado, devido ao aparecimento do pico em  $20,8^\circ$  em  $2\theta$ . Este fato não se repete nas demais amostras do perfil, indicando que nelas a estrutura cristalina do quartzo está bastante modificada.

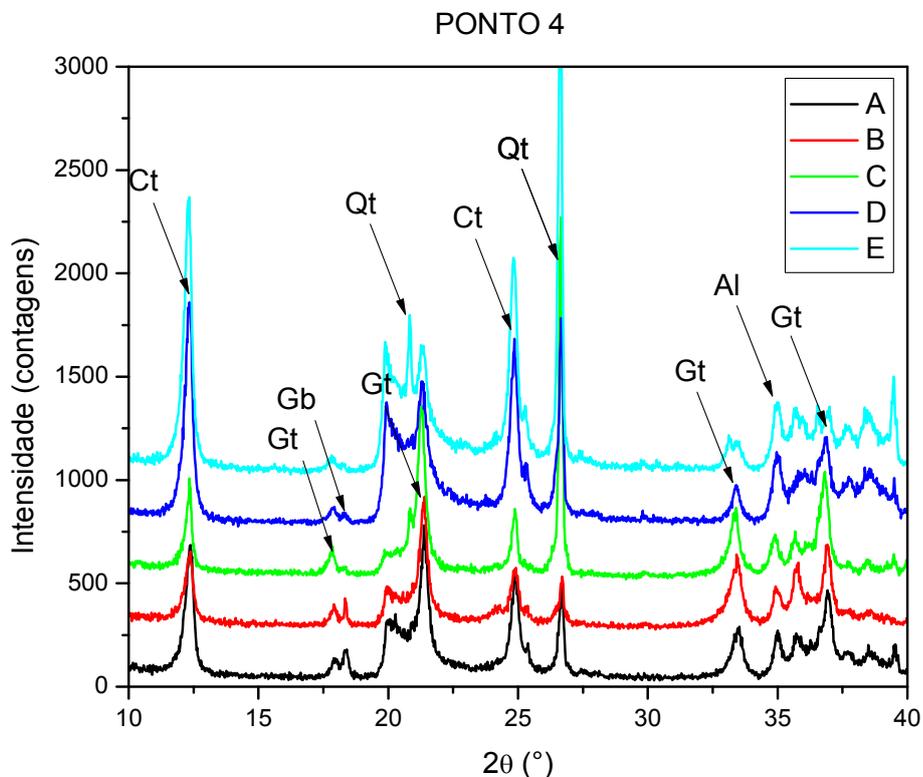
A presença do pico em torno de  $35,2^\circ$  em  $2\theta$ , para as amostras dos diferentes níveis do perfil P3, permite verificar que a quantidade de alumina aumenta em direção à base do perfil. Por outro lado, a gibbsita (Gb) se destaca na amostra do setor superficial do perfil (P3A), mas quase não pode ser notada nas demais amostras do mesmo. Particularmente, a amostra P3A (Latosolo Amarelo) foi a que apresentou maior quantidade de gibbsita dentre todas as amostras analisadas.



**Figura 6.4** – Difractogramas das amostras coletadas no ponto P3 (Ct – caulinita; Gt – goethita; Gb – gibbsita; Qt – quartzo; Al – alumina).

A Figura 6.5 apresenta os difratogramas das amostras coletadas no perfil do ponto P4. Conforme as informações obtidas, é possível certificar que as amostras P4D e P4E (base do perfil concrecionário e material subjacente) foram as que apresentaram a maior quantidade de caulinita (Ct). A amostra P4E apresenta maior quantidade de quartzo (Qt) não intemperizado, algo comprovado pela ocorrência do pico de  $20,8^\circ$  em  $2\theta$ , fato que não ocorre para as demais amostras do perfil, indicando que estas amostras apresentam quartzo com estrutura cristalina alterada pela ação do intemperismo químico, e/ou com

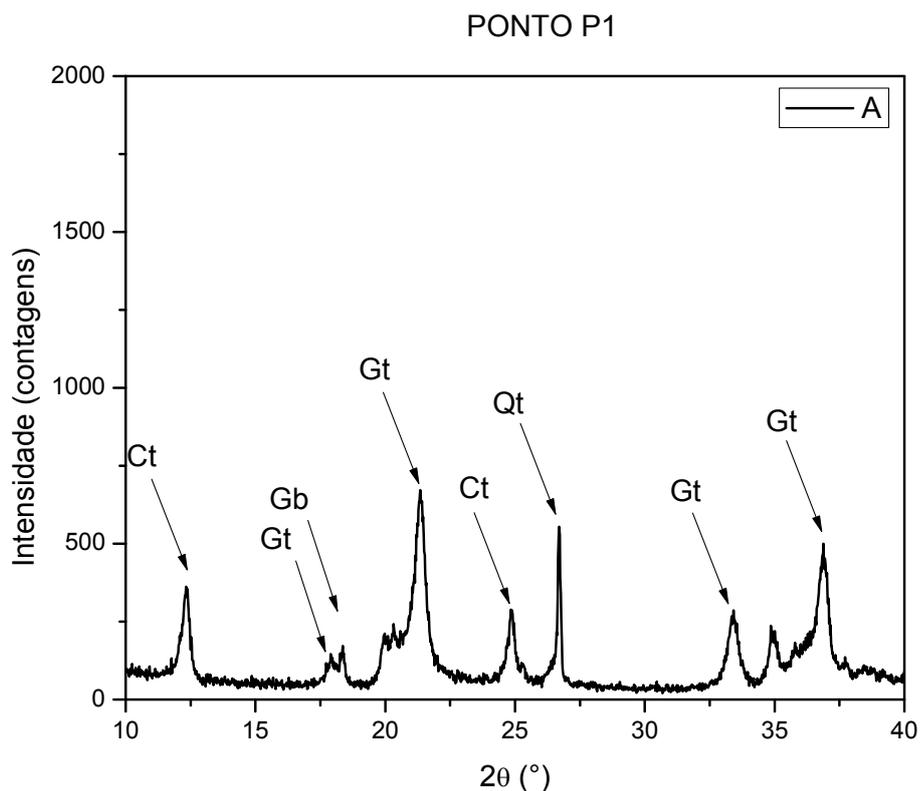
pequeno tamanho de cristalito. A ocorrência do pico do quartzo em  $20,8^\circ$  em  $2\theta$  no difratograma da amostra P4E expressa a proximidade da rocha sã.



**Figura 6.5** – Difratogramas das amostras coletadas no ponto P4 (Ct – caulinita; Gt – goethita; Gb – gibbsita; Qt – quartzo; Al – alumina).

Com relação às informações para o perfil laterítico do ponto P4 é possível afirmar, pelas condições do pico no difratograma em torno de  $35,2^\circ$  em  $2\theta$ , que a quantidade de alumina é menor na amostra superficial e nas amostras do topo e meio do perfil (amostras P4A, P4B e P4C), e maior na base do mesmo (amostras P4D e P4E). A gibbsita tem pouco destaque ao longo do perfil, mas ainda assim apresenta uma maior concentração nas amostras superficiais (P4A e P4B).

A Figura 6.6 apresenta o difratograma obtido para a amostra P1A. São identificados os picos referentes aos minerais caulinita, goethita, gibbsita e quartzo, também encontrados nas demais amostras analisadas.



**Figura 6.6** – Difratoograma da amostra coletada no ponto P1 (Ct – caulinita; Gt – goethita; Gb – gibbsita; Qt – quartzo; Al – alumina).

Em termos gerais, analisando os dados de XRD obtidos das amostras dos perfis P3 e P4, também foi possível estabelecer que a caulinita está presente, principalmente, no material da base do perfil laterítico destes pontos, enquanto que a gibbsita nas amostras de topo e meio dos perfis, sobretudo na amostra P3A.

Especificamente, cabe ser destacado que a hidrólise total do feldspato potássico presente no material de origem leva a formação de gibbsita, enquanto a sua hidrólise parcial leva a formação de caulinita (Teixeira *et al.*, 2006). Assim sendo, quanto menor a drenagem, como é o caso do ponto P3, maior é a eficiência do processo de formação da gibbsita por hidrólise em função deste ser um meio mais sujeito aos efeitos do hidromorfismo.

Interessante que a maior quantidade de gibbsita ocorre nas amostras que representam o setor superficial dos perfis, indicando a necessidade da presença do ar atmosférico (oxigênio) para que a reação ocorra, ou para que esta seja mais eficiente, fato que não está discriminado nas equações de hidrólise indicadas em Teixeira *et al.* (2006).

Com base nesta constatação, e como também pode ser observado a partir dos difratogramas (Figuras 6.3, 6.4, 6.5 e 6.6), as amostras obtidas no perfil do ponto P4 apresentam teores mais elevados de caulinita, mas pouca gibbsita, evidenciando a melhor condição de drenagem do meio topográfico onde está situado este perfil laterítico, fato que condiz com uma maior ocorrência de hidrólise parcial do feldspato nesse ambiente, em comparação com o perfil laterítico do ponto P3.

Assim sendo, os dados de XRD refletem as condições do meio a partir do qual foram coletadas as amostras, ou seja, com o fato das amostras do ponto P2 terem sido coletadas no topo de uma colina ampla com altitude em torno 740 metros – meio drenado, e as do ponto P4 obtidas em meio a uma vertente no vale de um tributário do rio das Mortes, com altitude em torno de 640 m, ambos em condições de melhor drenagem que o ponto P3.

Todas as amostras analisadas, com exceção da amostra P2C, apresentam relativa quantidade de caulinita visível por XRD, sendo classificadas conforme o diagrama de Schellmann como lateritas caulínicas. Também, as amostras P3C, P3D, P4C e P4D, todas da base do perfil e mais próximas à rocha sã, são as que apresentam maior quantidade de caulinita, como esperado pelo posicionamento destas no diagrama de Schellmann. Dessa forma, os dados obtidos por difração de raios X apresentam ótima correlação com as concentrações químicas obtidas por EDX e, também, com a proposta de Schellmann (1982) *apud* Melfi (1994) para a classificação química de lateritas, que apesar de limitada por não levar em conta fatores genéticos, se mostra prática e de fácil aplicação além de adequada às informações obtidas por outras técnicas de caracterização.

A ocorrência do pico do quartzo em  $20,8^\circ$  em  $2\theta$  no difratograma da amostra P4E indica, pode indicar maior proximidade da rocha sã. Analisando os dados da Tabela 6.2 é possível verificar que as amostras P3C e P3D apresentam uma composição química muito próxima àquela da amostra P4E, assegurando a prerrogativa de que as amostras P3C e P3D também representam o setor de proximidade da rocha sã. Cabe ser destacado que no difratograma da amostra P3D não foi detectado o pico característico do quartzo em  $20,8^\circ$  em  $2\theta$ , fato que reforça a ideia do material desta amostra corresponder ao setor de transição entre perfil laterítico e rocha sã, sob forte influência do hidromorfismo local.

Na Tabela 6.2 temos os tamanhos de cristalito calculados para os minerais goethita, gibbsita e caulinita. Pode ser verificado que a Goethita apresenta os maiores tamanhos de cristalito para os níveis mais profundos do perfil, atingindo valores de aproximadamente 27 nm com a proximidade da rocha sã, enquanto que a caulinita não apresenta uma variação do seu tamanho de cristalito apreciável entre os diferentes estratos do perfil, nem entre os diferentes pontos, com valores entre 21 e 26 nm para todas as amostras analisadas.

**Tabela 6.2** - Tamanho médio do cristalito (nm), determinado por XRD.

Amostras	Goethita	Gibbsite	Caulinita
<b>2A</b>	16	48	26
<b>2B</b>	21	35	24
<b>2C</b>	19	-	26
<b>3A</b>	9	35	21
<b>3B</b>	17	42	21
<b>3C</b>	13	40	22
<b>3D</b>	28	-	21
<b>4A</b>	16	40	21
<b>4B</b>	15	74	22
<b>4C</b>	18	41	22
<b>4D</b>	27	48	22
<b>4E</b>	26	-	24

As Figuras 6.13, 6.14 e 6.15 exibem os espectros obtidos por espectroscopia Mössbauer das amostras dos pontos P2, P3 e P4, respectivamente. Observe que os espectros de todas as amostras parece ter sofrido o efeito de relaxamento do spin paramagnético, apresentando picos muito largos, o que exige a utilização de uma distribuição de sítios para que o ajuste dos mesmos, também apresentados nas figuras, tenha qualidade satisfatória. A partir da análise, foi possível constatar que todos os minerais contendo ferro e identificados nas amostras são pouco cristalizados (com tamanho de cristalito muito pequeno e/ou grande quantidade de substituições atômicas).

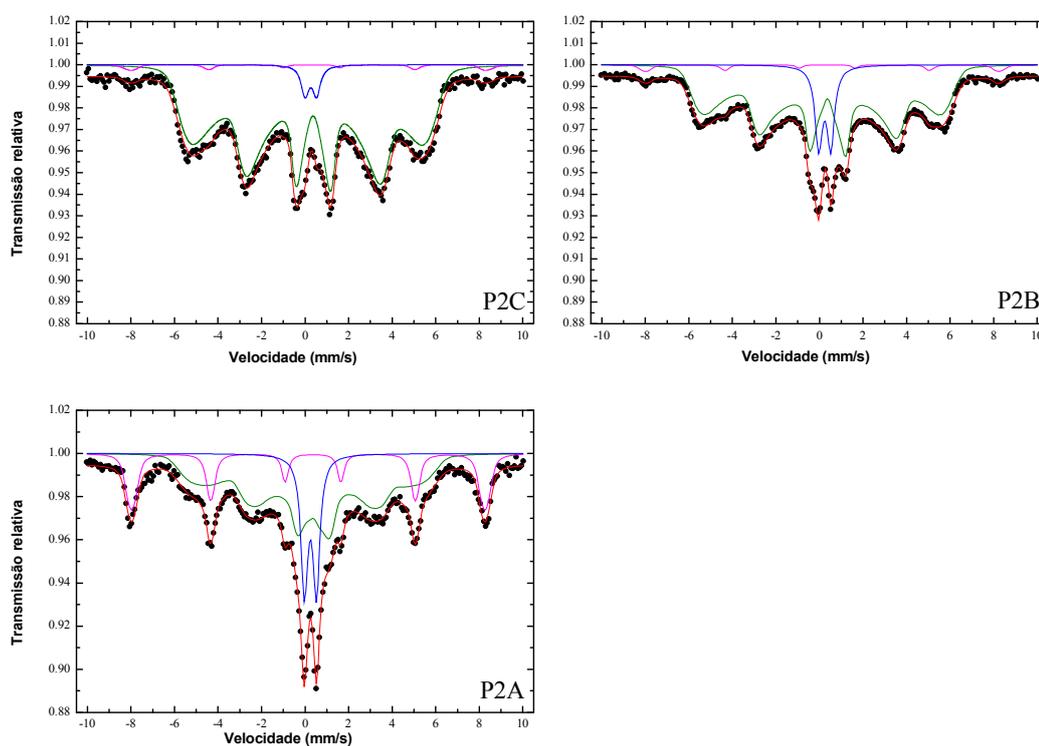
Por outro lado, em praticamente todas as amostras, é evidente a presença de goethita (linha verde nas figuras 6.7, 6.8 e 6.9), hematita (linha lilás nas figuras) e de outra fase de  $\text{Fe}^{3+}$  (linha azul nas figuras), sendo esta última caracterizada por um dubleto na região central do espectro.

Os dados apresentados na tabela 6.3 são os parâmetros obtidos por meio de um ajuste dos espectros Mössbauer de todas as amostras dos pontos P2, P3 e P4, utilizando o método dos mínimos quadrados. Vale ressaltar que a Área Relativa (A.R.) indicada na tabela nos fornece a porcentagem molar de átomos de ferro em determinado estado de oxidação e/ou fase.

O campo hiperfino ( $B_{\text{hf}}$ ) é a principal característica a ser utilizada para a determinação das fases do ferro presentes nas amostras. O valor típico do campo hiperfino ( $B_{\text{hf}}$ ) para a goethita cristalina é 38T, todavia, quanto maior a substituição do Fe por outras espécies atômicas, em geral Al, Si ou Mn, menor

será o valor do campo hiperfino, e é por isso que torna-se goethita com campos hiperfinos inferiores a 38 T. Essa substituição em geral não ultrapassa a 1% em número de átomos.

Para que o  $\text{Fe}^{3+}$  presente nas amostras fosse devido a presença de algum silicato, o deslocamento isomérico (IS) deveria apresentar valor maior que 1 (aproximadamente 1,2) e o desdobramento quadrupolar (QS) deveria apresentar valores da ordem de 2. Além disso, o valor do deslocamento isomérico (IS) dessa fase é típico de óxidos, indicando que a fase não determinada deve ser, também, um óxido.



**Figura 6.7** – Espectros Mössbauer das amostras do ponto P2.

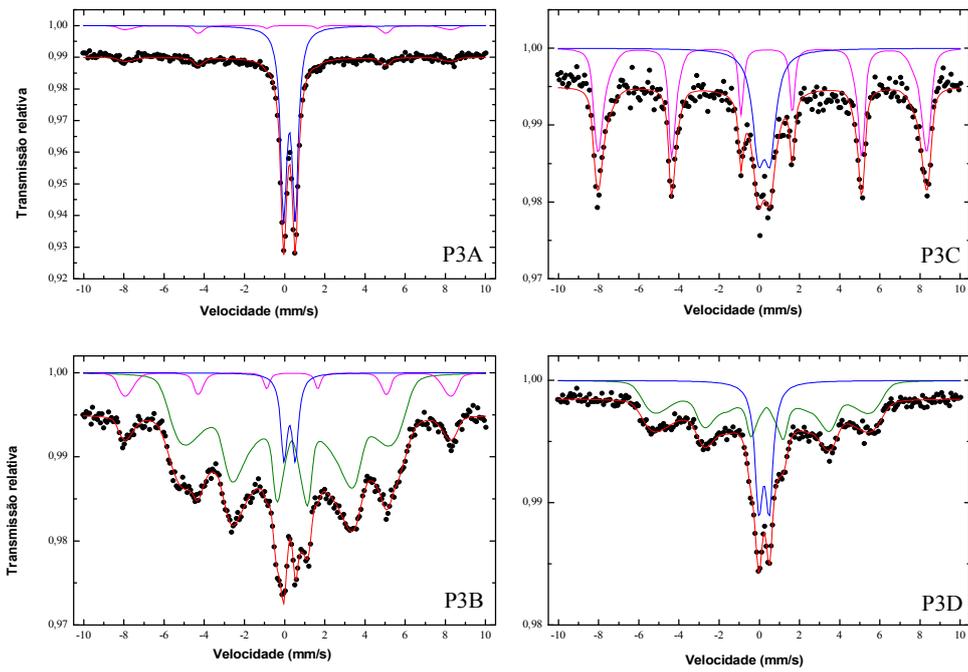


Figura 6.8 – Espectros Mössbauer das amostras do ponto P3.

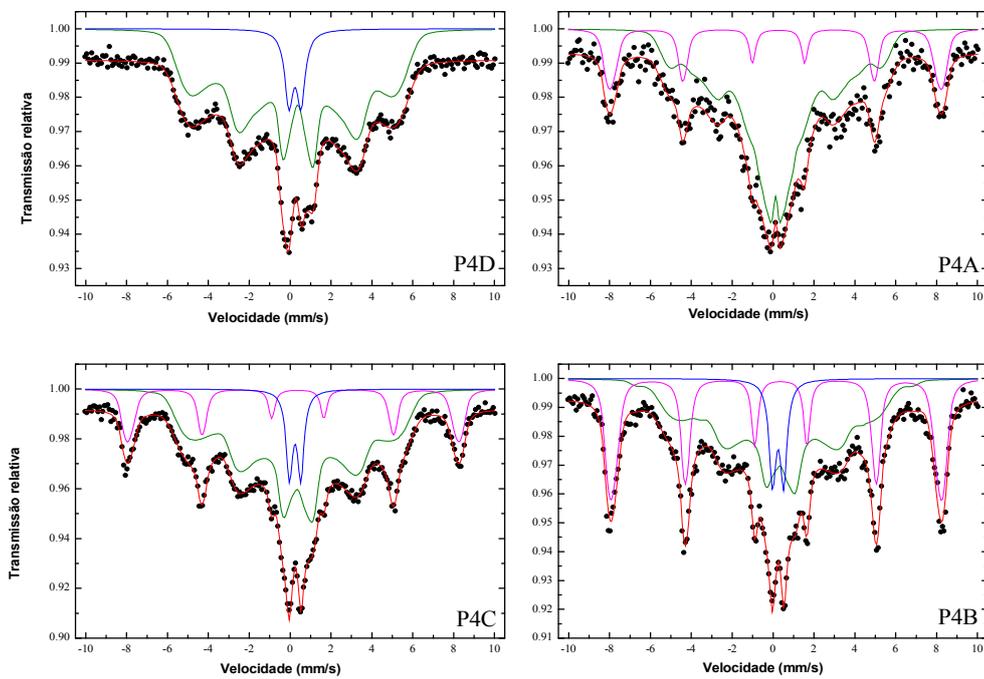


Figura 6.9 – Espectros Mössbauer das amostras do ponto P4.

**Tabela 6.3** – Parâmetros obtidos por espectroscopia Mössbauer para as amostras dos pontos P1, P2, P3 e P4 (IS: deslocamento isomérico; QS: desdobramento quadrupolar;  $B_{hf}$ : campo hiperfino; e A.R.: área relativa em porcentagem molar).

Amostra	Fase	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$B_{hf}$ (T)	A.R. (%)
P1A	Goethita	0,37	-0,28	32,0	88,0
	Hematita	0,40	-0,16	49,5	5,0
	Fe3+	0,36	0,55	-	7,0
P2A	Goethita	0,37	-0,30	33,0	61,4
	Hematita	0,37	-0,22	50,4	21,1
	Fe3+	0,36	0,55	-	17,6
P2B	Goethita	0,37	-0,27	34,0	83,6
	Hematita	0,35	-0,23	50,0	3,1
	Fe3+	0,36	0,55	-	13,3
P2C	Goethita	0,37	-0,27	33,0	94,3
	Hematita	0,35	-0,15	50,0	2,0
	Fe3+	0,38	0,53	-	3,7
P3A	Goethita	-	-	-	-
	Hematita	0,38	-0,22	50,6	9,9
	Fe3+	0,36	0,58	-	90,2
P3B	Goethita	0,37	-0,26	32,0	83,0
	Hematita	0,40	-0,22	50,3	9,0
	Fe3+	0,36	0,56	-	8,0
P3C	Goethita	-	-	-	-
	Hematita	0,38	-0,22	50,8	63,5
	Fe3+	0,36	0,58	-	36,5
P3D	Goethita	0,37	-0,26	33,3	71,6
	Hematita	-	-	-	-
	Fe3+	0,35	0,52	-	28,4
P4A	Goethita	0,24	0,00	32,4	80,0
	Hematita	0,31	-0,15	50,3	20,0
	Fe3+	-	-	-	-
P4B	Goethita	0,34	-0,31	29,0	56,1
	Hematita	0,38	-0,23	50,5	34,4
	Fe3+	0,36	0,54	-	9,5
P4C	Goethita	0,38	-0,27	31,0	74,3
	Hematita	0,38	-0,22	50,2	17,0
	Fe3+	0,36	0,56	-	8,7
P4D	Goethita	0,37	-0,28	31,0	90,0
	Hematita	-	-	-	-
	Fe3+	0,35	0,59	-	10,0

A melhor proposta encontrada para a elucidação dos espectros Mössbauer é a de que o óxido de Fe ( $Fe^{3+}$ ) presente nas amostras também seja goethita, mas com um tamanho de cristalito tão pequeno que a torne superparamagnética, fazendo com que seja observado um dubleto na região central do espectro (em azul nas figuras).

Esse fenômeno é comumente abordado na literatura. Por exemplo, segundo Thomas & Johnson, *in* Dickson & Berry (1986), a constante energética de anisotropia magnética  $K$  pode ser definida como a diferença de energia por unidade de volume entre os estados nos quais os spins ordenados são alinhados paralela ou perpendicularmente ao eixo de fácil magnetização do material. Assim, num dado volume  $V$ , a energia de anisotropia magnética é  $KV$ . Segundo os mesmos autores, para nanocristais com dimensões inferiores a 20 nm a energia de anisotropia magnética  $KV$  pode ser comparável a energia térmica  $k_B T$ , mesmo para temperaturas inferiores a 300 K.

Para o limite  $k_B T/KV \leq 0,1$ , ou seja, de grandes tamanhos de cristalito, a energia térmica é comparativamente pequena à energia de anisotropia magnética, e os spins flutuam apenas ligeiramente em torno do eixo de fácil magnetização do material. Por outro lado, no limite  $k_B T/KV \geq 0,1$ , ou seja, para pequenos tamanhos de cristalito, a energia térmica apresenta valor suficiente para que ocorram, e até mesmo predominem, grandes flutuações dos momentos magnéticos de spin com relação ao eixo de fácil magnetização, de até mesmo  $180^\circ$ . Como o tempo médio de duração dessas reversões de spin é muito menor que o tempo característico ao qual a espectroscopia Mössbauer é sensível, o campo hiperfino  $B_{hf}$  médio obtido durante a medida é de aproximadamente zero, em função das rápidas flutuações de spin, ocasionando o fenômeno de relaxação superparamagnética.

Uma maneira de verificar a hipótese de que o óxido superparamagnético identificado por espectroscopia Mössbauer seria goethita de pequeno tamanho de cristalito (<20 nm), é a realização de medidas em baixas temperaturas ( $\leq 77$  K). Todavia, não houve tempo hábil para a realização de tais experimentos durante o trabalho.

Apesar de hematita ter sido identificada por espectroscopia Mössbauer, os difratogramas das mesmas amostras não indicam a presença desta fase. Isso também é explicado pelo pequeno tamanho de cristalito da hematita presente nas amostras, impossibilitando sua detecção e análise por XRD convencional. O pequeno tamanho de cristalito da hematita corrobora a hipótese do pequeno tamanho de cristalito da goethita, uma vez que a hematita é formada a partir da desidratação da goethita, ou vice-versa.

Também é possível destacar que o pico de goethita em  $17,8^\circ$  em  $2\theta$  está bem claro nos difratogramas das amostras dos pontos P2 (Figura 6.3) e P4 (Figura 6.5), mas quase ausente nos difratogramas das amostras P3A e P3C (Figura 6.10). Essa condição pode indicar que a goethita presente nesses últimos pontos apresente tamanho de cristalito menor que a goethita das amostras do ponto P4, como pudemos confirmar pelo cálculo do tamanho do cristalito, conforme os dados apresentados na Tabela 6.2. Cabe destacar que o tamanho médio de cristalito da goethita presente nas amostras P3A e P3C foram os menores obtidos dentre todas as amostras analisadas (9 e 13 nm, respectivamente). Da mesma maneira, a fase goethita foi identificada por espectroscopia Mössbauer em todas as amostras do ponto P4, assim como também não há a identificação direta da fase goethita nos espectros Mössbauer

das amostras P3A e P3C (como pode ser visualizado na Tabela 6.3), mas há o espectro do dubleto que pode indicar a presença da fase superparamagnética da goethita. Assim sendo, os espectros Mössbauer de todas as amostras estão de acordo com as análises feitas por XRD, sendo que os dados obtidos neste trabalho indicam que a fase superparamagnética da goethita ocorre para tamanhos de cristalito inferiores a 15 nm.

Outro fato também observado, nos dados de espectroscopia Mössbauer das amostras do perfil P4, é em relação ao percentual de hematita. Este é maior nas camadas mais superficiais, decrescendo rapidamente em função da profundidade. Ao contrário, o percentual de goethita, que já era grande nas camadas superficiais, aumenta em função da profundidade no perfil. Este fato é condizente com a situação de maior presença de água nas camadas mais profundas dos perfis, enquanto que as camadas superficiais são mais drenadas.

Por outro lado, no perfil do ponto P3, temos muita goethita superparamagnética (de tamanho de cristalito  $< 15$  nm) no Latossolo Amarelo que cobre o perfil laterítico (P3A), mas quase que somente goethita de maior tamanho de cristalito no topo do perfil concrecionário (P3B). O percentual de hematita então aumenta bruscamente na parte superior da base do perfil (P3C), enquanto que na parte inferior da base do perfil concrecionário tem-se somente a presença de goethita (P3D), superparamagnética ou não. Cerca de 70% dos íons de Fe encontrados na parte inferior da base do perfil não estão na fase superparamagnética e, portanto, apresentam menor tamanho de cristalito, não sendo visíveis por XRD.

Vários autores sugerem que a flutuação do lençol freático contribui para o enriquecimento de ferro das concreções (Lelong 1996 *apud* Bigarella, Becker & Passos 1996), uma vez que a elevação de um nível freático em direção à superfície traria ferro dissolvido a partir da zona de intemperismo da rocha subjacente, mas esta hipótese também encontra objeções por parte de outros autores (Maignien 1966), uma vez que após as chuvas a zona vadosa superior apresentaria apenas água recém-infiltrada, disposta sobre o horizonte de água mais antiga, e conseqüentemente a camada superior da água que sobe nas flutuações do lençol conteria apenas o material dissolvido durante sua percolação através do solo e da zona laterítica, não havendo um enriquecimento apreciável de ferro pela flutuação do nível freático. Ainda, Bigarella *et al.* (1996) consideram a flutuação do nível freático, em clima sazonal, como um dos principais responsáveis pelo enriquecimento de ferro dos depósitos lateríticos, e além da flutuação vertical também o movimento lateral em direção às partes mais baixas da topografia.

O transporte de ferro dissolvido, conforme citado no parágrafo anterior, estaria certamente vinculado à presença de hematita e goethita (superparamagnética) de pequeno tamanho de cristalito, produzida a partir da dissolução do ferro presente na zona de intemperismo da rocha subjacente. Note que a concentração de ferro total na zona de intemperismo da rocha subjacente (amostras P3C e P4D) é da ordem de, apenas, 10% em massa, enquanto que nos materiais de superfície eles foram de 14% e 26% em massa, aproximadamente, todos eles muito inferiores ao valor encontrado para a concentração

de ferro total no topo dos perfis concrecionários analisados (amostras P3B e P4B), que são da ordem de 40% em massa, mas atingindo valores da ordem de 60% em massa para a amostra P2C, que também é um topo de nível concrecionário.

Assim sendo, parece natural supor que haja pelo menos dois tipos verticais de transporte de ferro: (i) o descendente, a partir do material de cobertura ao perfil laterítico, através da dissolução do ferro de superfície pelo intemperismo químico causado pela maior presença de água das chuvas e também o (ii) ascendente, da zona de intemperismo da rocha subjacente ao perfil laterítico, através da flutuação de nível do lençol freático. Mesmo que ferro advindo da superfície percole o perfil concrecionário até o lençol freático, este será conduzido novamente ao perfil concrecionário pela flutuação do nível do lençol. Da mesma forma, mesmo que ferro advindo da rocha subjacente percole o perfil concrecionário até a camada superficial de cobertura, este será conduzido novamente pela incidência de novas chuvas à região do perfil concrecionário do manto de alteração. Esse sistema força uma maior acumulação de ferro num nível intermediário entre a superfície (hoje latossolo) e a rocha subjacente, definido a região do manto de alteração na qual será formado o perfil lateritizado, mais rico em ferro, em função do comportamento hídrico e relevo local.

Conseqüentemente, o modelo de formação aqui proposto é, na realidade, um modelo misto entre os modelos de oscilação do lençol freático e pedogênico (Augustin *et al.* 2013). Os autores, todavia, não tentam eliminar a possibilidade de que em condições diferentes o processo de formação das lateritas seja, também, diferente do proposto nesta dissertação, uma vez que, existe uma grande variedade de parâmetros que podem influenciar as características do perfil formado. A hipótese aqui exposta, também, está de acordo com os itens (a), (d) e (e) propostos por Thomas (1971) *apud* Bigarella *et al.* (1996) para o enriquecimento de ferro no perfil de Samaru (Nigéria).

Nota-se neste trabalho, e como largamente aceito na literatura, que o oxigênio atmosférico é necessário para que o ferro dissolvido se deposite, formando o perfil laterítico, uma vez que é a oxidação a responsável por sua imobilização no estado férrico, e o estrato do perfil laterítico mais rico em ferro é, pelo menos nos casos analisados neste trabalho, sua camada superior, ou seja, a que se encontra mais próxima da superfície e, conseqüentemente, a camada mais exposta ao ar atmosférico. Por isso, as concreções se formam em níveis mais superficiais não muito distantes da superfície, e na faixa acima da zona de saturação permanente, o que também deve limitar a faixa de profundidade na qual ocorre a formação dos perfis lateríticos.

Assim, a “coincidência” da distribuição geográfica dos Latossolos com as coberturas detrítico-lateríticas nas unidades planálticas do setor passivo da Plataforma Sul Americana, em função dos dados aqui levantados, deixam claro que as lateritas não constituem o material de origem dos Latossolos, sendo geradas concomitantemente a estes, como resultado de um avançado processo de latolização decorrente de um ambiente climático propício de longa duração.

A caracterização química das concreções da região do Planalto dos Guimarães revelou que as mesmas são formadas, principalmente por óxidos de ferro, silício e alumínio, além de ter evidenciado vários outros elementos que ocorrem em menor quantidade.

Quase todas as lateritas foram classificadas como caoliníticas. Apenas a amostra P2C foi classificada como sendo laterita, tendendo a laterita ferruginosa. Particularmente, as informações obtidas pelas diferentes técnicas apresentam ótimo acordo entre si, e também com a proposta de Schellmann para a classificação química de lateritas, que apesar de supostamente limitada por não levar em conta fatores genéticos (Bourman & Ollier, 2002), se mostra prática, de fácil aplicação e adequada às informações obtidas pelas várias técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

Na opinião dos autores, esta dita limitação da classificação das lateritas pela composição química de seus elementos principais, conforme proposto por Schellmann (1982) *apud* Melfi (1994), deve ser valorizada e apreciada como uma qualidade, já que quanto mais simples e eficiente o método de classificação utilizado, melhor. E, uma vez que são vários os possíveis fatores genéticos propostos por diferentes autores (Teixeira *et al.*, 2006; Augustin *et al.*, 2013), a utilização de uma classificação independente de fatores genéticos é algo altamente desejável, pois pode vir a se tornar ferramenta para a identificação de correlações entre os fatores genéticos atuantes em determinado local e a composição química das concreções formadas, tendo em vista que ambos não estão desconectados, como inclusive mostramos neste trabalho.

Considerando os resultados obtidos neste trabalho nota-se a existência de, pelo menos, dois tipos verticais de transporte de ferro: (i) o descendente, a partir do material de cobertura ao perfil laterítico, através da dissolução do ferro de superfície pelo intemperismo químico causado pela maior presença de água das chuvas e também o (ii) ascendente, da zona de intemperismo da rocha subjacente ao perfil laterítico, através da flutuação de nível do lençol freático. Esses dois tipos de transporte forçam uma maior acumulação de ferro num nível intermediário entre a superfície (hoje latossolo) e a rocha subjacente, definido a região do manto de alteração na qual será formado o perfil concrecionário, mais rico em ferro, em função do comportamento hídrico e relevo local.

Os dados também não eliminam a possibilidade de transporte lateral do ferro em solução. Consequentemente, o modelo de formação aqui proposto é, na realidade, um modelo misto entre os modelos de oscilação do lençol freático e pedogênico (Augustin *et al.* 2013). Todavia, não se pode eliminar a possibilidade de que em condições diferentes o modelo de formação das lateritas seja,

também, diferente do proposto neste artigo, uma vez que existe uma grande variedade de parâmetros que podem influenciar as características do perfil formado.

Ainda, tendo em vista não somente a importância da pluviosidade média local e sua sazonalidade, mas também a necessidade de obtenção de dados confiáveis sobre a flutuação do lençol freático para a formação dos perfis concrecionários, torna-se importante o monitoramento contínuo do freático e/ou da disponibilidade de água em função da profundidade no perfil, para a continuidade do trabalho e ampliação futura do mesmo, de maneira a produzir informações confiáveis, com relação a atuação do lençol freático sobre o perfil, que permitam uma discussão mais detalhada a respeito do processo de gênese das lateritas na região, bem como identificar os modelos de gênese mais apropriados para os perfis em questão.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica** 48 (305) Jan/Fev/Mar. Universidade do Vale do Paraíba. 2002.
2. ALEXANDRE, T. L.; BUENO, M. I. M. S. Classification of some species, genera and families of plants by x-ray spectrometry. **X-ray spectrometry**, v.35, n.4, 257-260, 2006.
3. ALVES, M. E. Atributos mineralógicos e eletroquímicos, adsorção e dessorção de sulfato em solos Paulistas. 2002. 154 f. Tese (Doutorado em Agronomia). Universidade de São Paulo. Escola Superior de Agricultura. Faculdade de Agronomia de Piracicaba. São Paulo, 2002.
4. AMARAL, S. C. Estudo de misturas lateritas-Asfalto da região metropolitana de belém-Pa para revestimentos de pavimento. 2004. 198 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2004.
5. BIGARELLA, J. J.; BECKER, D. R.; PASSOS, E. Estrutura e Origem das Paisagens Tropicais e Subtropicais. Editora da UFSC, Florianópolis, v 2, p. 566-612, 1996.
6. BITTENCOURT ROSA, D. et al. Considerações sobre a configuração geomórfica do centro-sul e sudeste do estado do Mato Grosso. **Geoambiente on-line**, Jataí, n.8, 2007.
7. CABRAL, I. L. L.; PRADO, R. J. Aspectos geomorfológicos e caracterização química e estrutural de formações concrecionárias da depressão periférica (RS). **Revista Brasileira de Geomorfologia**, v.9, n.2, p. 39-51, 2008.
8. CARDOSO, F. B. F. Propriedades e comportamento mecânico de solos do planalto Central Brasileiro. 2002. 357 f. Tese (Doutorado em Geotecnia) - Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília. São Paulo, 2002.
9. CASSETI, V. Geomorfologia. 2005. Disponível em: <<http://www.funape.org.br/geomorfologia/>> Acesso em: 11 out. de 2013.
10. COSTA, M. L. Aspectos Geológicos dos Lateritas da Amazônia. **Revista Brasileira de Geociências**, v.21, n.2, p. 146-160, 1991.
11. COSTA, R. et al. A seqüência vulcano-clasto-química do Grupo Bauru da região do Boiadeiro, município de Dom Aquino, Mato Grosso, In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO CENTRO-OESTE, Cuiabá. Boletim de Resumos. Cuiabá: Sociedade Brasileira de Geologia/Núcleo Centro-Oeste, 2003, 127 p.
12. CPRM – Serviço Geológico do Brasil. Sistema de informação geoambiental de Cuiabá, Várzea Grande e entorno. Secretaria de Indústria, Comércio, Minas e Energia [S.l.], 2006. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=758&sid=39>>. Acesso em: 27 mai. de 2014.
13. CUNHA SILVA, R. M.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; APPOLONI, C. R. Fluorescência de raios X por Dispersão em energia. LFNATEC- Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada. Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Física. Londrina, v.08, n.01, 2004.
14. DALT, S. Síntese por combustão em solução de MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoestruturado utilizando anidrido maleico como combustível e sua caracterização estrutural e Magnética. 2008. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Porto Alegre, 2008.
15. DICKSON, D.P.E. & BERRY, F.J. Mössbauer Spectroscopy. Cambridge University Press. Cambridge. 1986.
16. DU PREEZ, J. W. Laterite: a general discussion with a description of Nigerian occurrences. **Congo Belge Bull Agric.**, v.40, n.1, p.53-60, 1949.
17. ESPINDOLA, C. R.; DANIEL, L. A. Laterita e solos Lateríticos no Brasil. Boletim Técnico da FATEC-SP-BT/24, p.21-24, 2008.
18. FERRARI, J.A. 1996. Deriva continental e sucessão paleoclimática: Simulação da evolução das paisagens lateríticas da América do Sul e da África.1996. 129f. Tese (Doutorado em Geofísica) – Universidade de São Paulo. São Paulo, 1996.
19. FONTES, M. R, Concreções Ferruginosas de alguns solos Brasileiros- Caracterização Mineralógica. **Revista Brasileira Ciências do Solo**, n.9. p.119-123, 1985.
20. GALVÃO, A. S. Desenvolvimento de amostras padrão de referência para difratometria. 2011. 95 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais) IPEN-São Paulo. 2011 95p.
21. GOMES, C. B, (Org). Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à Geologia. Editora Edgard Blucher LTDA. São Paulo, 1984. 95p.
22. GONTIJO, A. H. F. et al. Perfis lateríticos bauxíticos e a fragmentação da superfície Sul-Americana: Um exemplo na Serra da Bocaina, estados de São Paulo e Rio de Janeiro. UNESP. Geociência. São Paulo. v.21, p.5-13, 2002.

23. GRZEBIELUCKA, E. C. Obtenção e sinterização de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub>-4,5%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 2009. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Estadual de Ponta Grossa. PR. Ponta Grossa, 2009.
24. IBAMA. 1995. Plano de Ação Emergencial do Parque Nacional da Chapada dos Guimarães. Disponível na sede Administrativa do PNCG.
25. ICMBIO. Parques Nacionais[online]. 2009. Disponível em: <www.icmbio.gov.br>. Acesso em: 1 mar. de 2009.
26. INDA JUNIOR, A. V. I. Caracterização de Goethita e Hematita em solos Poligenéticos. 2002. 123 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo). Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2002.
27. IPEM. 2002. Diretrizes para o Uso Sustentável do Entorno do Parque Nacional da Chapada dos Guimarães. Relatório Técnico. Cuiabá. 120p. Disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAk1QAB/diretrizes-uso-sustentavel-entorno-parque-nacional-chapada-dos-guimaraes-mt>. Acesso em: 10 jan. de 2014.
28. JENKINS, R.; GOULD, R.W.; GEDCKE, D. Quantitative X-ray Spectrometry. Marcel Dekker. Nova Iorque, 1981, 586 p.
29. JENKINS, R. (1999) *X-Ray Fluorescence Spectrometry*. 2ª Ed. John Wiley & Sons.
30. KAPP, M. S. V. Otimização das propriedades superficiais dos aços inoxidáveis AISI 304, AISI 316L e ASTM F138 recobertos com filme de alumínio e nitretados. 2010. 160 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2010.
31. KER, J.C. Latossolos do Brasil: Uma revisão. **Geonomos**, v.5, n.1, p.17-40, 1997.
32. LACERDA FILHO, J. V. et al. Geologia e evolução tectônica da região norte do Mato Grosso (Projeto Promin-Alta Floresta). In: SBG, Simp. Geol. Amazônia, 7, Belém, Anais (Sessão Temát. VII), CD Rom. 2001.
33. LACERDA FILHO, J. V. et al. Geologia e Recursos Minerais do Estado de Mato Grosso: texto explicativo do mapa geológico e de recursos minerais do estado de Mato Grosso. Cuiabá-MT, CPRM, p.120-156. 2004. 235 p.
34. LARIZZATTI, J. H. Ouro e elementos indicadores no regolito do garimpo Fazenda Pison- Processos de Dispersão e implicações para prospecção. 2002. 224 f. Tese (Doutorado em Geoquímica dos processos exógenos) - Instituto de Geociências Universidade de São Paulo. São Paulo, 2002
35. LARIZZATTI, J. H.; OLIVEIRA, S. M. B. Evolução Geoquímica e balanço de massa na formação e degradação de perfis lateríticos encouraçados na área da Fazenda Pison, Vale do Rio Tapajós, Amazônia Central. **Revista Brasileira de Geociências**, v.35, n.2, p.273-284, 2005.
36. LEONARDI, F. A. A relação dos perfis lateríticos bauxíticos com as superfícies geomórficas do Planalto de Poços de caldas SP/MG. 2007. 156 f. Dissertação (Mestrado em Geografia área análise ambiental e dinâmica territorial) - Instituto de Geociências. Campinas, 2007.
37. Lima, J. G. C. et al. Evolução mineralógica de dois solos de referência do Estado de Pernambuco, Brasil. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v.7, n.1, p 1- 13. 2007.
38. MAGALHÃES, F. Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos. 2008. 215 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2008.
39. MELFI, A. J.; CARVALHO, A. Lateritisation Processes. In Proceedings of the II International Seminar on Lateritisation Processes. IAG-USP. São Paulo. 1983.
40. MELFI, A. J. Lateritas e processos de lateritização. Aula Inaugural, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Geotecnia. São Carlos-SP. 093/94. 1994.
41. MILANI, E. J. et al. Bacia do Paraná. Rio de Janeiro, **B. Geoci. Petrobras**, v.15, n.2, p.265-287, 2007.
42. MOIZINHO, J. C. Caracterização e uso de agregados lateríticos do Distrito federal e do estado de Roraima em CBUQ. 2007. 315 f. Tese (Doutorado em Geotecnia) - Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília. Brasília, 2007.
43. NASCIMENTO FILHO, V. F., Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios x por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF). Piracicaba: ESALQ/CENA/USP, (Apostila) 33p, 1999
44. OLIVEIRA, L. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: Uma revisão. **Química Nova**, v.36, n.1, p.123-130, 2013.
45. PARTITI, C.S.M. Espectroscopia Mössbauer na análise de óxidos e hidróxidos de ferro. 2005. Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Disponível em: <http://web.if.usp.br/bib/sites/web.if.usp.br/bib/files/PDFs/pd1496999.pdf> Acesso em: 26 mai. de 2014.

46. RESENDE, M. et al. Mineralogia de solos brasileiros: Interpretação e Aplicações. Ed. UFLA. Lavras-MG, 2005. 192 p.
47. SANTIAGO, A. Material particulado total suspenso na baixa atmosfera em Cuiabá-MT no período de queimadas. 2013. 97 f. Dissertação (Mestrado em Arquitetura.) Universidade Federal de Mato Grosso, Faculdade de Arquitetura. Cuiabá, 2013.
48. SANTOS, E. S. Determinação De Cobre, Ferro, Níquel E Zinco Em Matrizes Etanólicas Por Espectrometria De Fluorescência De Raios-X Com Energia Dispersiva Após Pré-Concentração Em Papel Cromatográfico. 2012. 122 f. Tese (Doutorado em Química) - Faculdade de Química, Universidade Federal de Bahia. Salvador, 2012.
49. GUERREIRO SANTOS, João de Deus. Contribuição ao estudo dos solos lateríticos granulares como camada de pavimento. 1998. 350 f. Tese (Doutor em Ciências em Engenharia Civil). Faculdade de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
50. SEPLAN 2011. Atlas de Mato Grosso: Abordagem Socioeconômico-Ecológica. Entrelinhas. Cuiabá-MT.
51. SILVA, G. M. Síntese e Caracterização de  $ZrO_2$ -BaO e  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ -BaO Nanoestruturados. 2012. 175 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Mato Grosso. Cuiabá, 2012.
52. TEIXEIRA, W. et al. Decifrando a Terra. Rio de Janeiro. Oficina de Textos, 2001. 580p.
53. VIEIRA, J. H. T.; MORAES, J. M.; SCHOBENHAUS, C. Projeto Geoparques Chapada dos Guimarães-MT. CPRM, Goiânia-GO, 2011.
54. WESKA, R. K. Uma síntese do cretáceo superior mato-grossense. **Revista Geociências**, v.5, n.1, p.71-81, 2006.

**CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL LATERÍTICO DO PLANALTO E CHAPADA DOS  
GUIMARÃES – MT POR EDX, XRD E ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER**

**EDX, XRD AND MÖSSBAUER SPECTROSCOPY CHARACTERIZATION OF LATERITIC  
MATERIALS FROM PLATEAU AND CHAPADA DOS GUIMARÃES – MT – BRAZIL.**

**ROGÉRIO JUNQUEIRA PRADO**

Instituto de Física/UFMT - Av. Fernando Corrêa da Costa, s/n - Coxipó  
78060-900 Cuiabá-MT. Tel.: (65) 3615-8744. e-mail: [rjprado@ufmt.br](mailto:rjprado@ufmt.br)

**IVANIZA DE LOURDES LAZZAROTTO CABRAL**

Dep. de Geografia/ICHS/UFMT - Av. Fernando Corrêa da Costa, s/n - Coxipó  
78060-900 Cuiabá-MT. Tel.: (65) 3615-8475. e-mail: [ivanizacabral@hotmail.com](mailto:ivanizacabral@hotmail.com)

**ANA PAULA MONTEZUMA SILVA**

Prog. Pós-Grad. em Geociências/ICET/UFMT - Av. Fernando Corrêa da Costa, s/n - Coxipó  
78060-900 Cuiabá-MT. Tel.: (65) 3615-8951. e-mail: [apmontezuma@gmail.com](mailto:apmontezuma@gmail.com)

**PABLO EDILBERTO MUNAYCO SOLORZANO**

Instituto de Física/UFMT - Av. Fernando Corrêa da Costa, s/n - Coxipó  
78060-900 Cuiabá-MT. Tel.: (65) 3615-8730. e-mail: [munayco@fisica.ufmt.br](mailto:munayco@fisica.ufmt.br)

**ANA PAULA ARAÚJO DE ALBUQUERQUE**

Prog. Pós-Grad. em Física/UFMT - Av. Fernando Corrêa da Costa, s/n - Coxipó  
78060-900 Cuiabá-MT. Tel.: (65) 3615-8937. e-mail: [anapaula@fisica.ufmt.br](mailto:anapaula@fisica.ufmt.br)

**CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL LATERÍTICO DO PLANALTO E CHAPADA DOS  
GUIMARÃES – MT POR EDX, XRD E ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER**

**EDX, XRD AND MÖSSBAUER SPECTROSCOPY CHARACTERIZATION OF LATERITIC  
MATERIALS FROM PLATEAU AND CHAPADA DOS GUIMARÃES – MT – BRAZIL.**

**RESUMO:** Uma grande parcela da superfície da terra, particularmente nas regiões tropicais, é recoberta por formações lateríticas de espessura variável. O estudo destas formações tem grande interesse para diversas áreas do conhecimento, tais como Geologia, Engenharia, Astronomia, entre outros. Especificamente, o estudo de formações lateríticas pode contribuir para a compreensão da evolução geomorfológica e pedológica local/regional. Neste trabalho, formas lateríticas ferruginosas presentes no município de Chapada dos Guimarães e Campo Verde - Mato Grosso, Brasil - foram caracterizadas por difração de raios X (XRD), fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDX) e espectroscopia Mössbauer, a fim de obter informações sobre suas características químicas e da estrutura cristalina, bem como relacioná-las com as condições de gênese e evolução em termos geomorfológicos.

**Palavras-Chaves:** Lateritas, Caracterização química, Planalto e Chapada dos Guimarães.

**ABSTRACT:** A great part of the earth surface, particularly in tropical regions, is covered by thick lateritic formations. The study of these formations has great interest for several areas of knowledge, such as Geology, Engineering and Astronomy, among others. Specifically, the study of the lateritic formations can contribute to the comprehension of the regional geomorphological and pedological evolution. In this work, ferruginous laterites from Chapada dos Guimaraes and Campo Verde municipalities (Mato Grosso, Brazil) were characterized by x-ray diffraction (XRD), energy dispersive x-ray fluorescence (EDX) and Mössbauer spectroscopy, in order to obtain information on their chemical and crystalline structure characteristics, as well as to correlate them with their genesis and geomorphological evolution conditions.

**Key-Words:** Laterites, Chemical Characterization, Plateau and Chapada dos Guimaraes.

## **Introdução**

O termo laterita foi originalmente designado para nomear um material macio avermelhado encontrado na Índia, nas regiões montanhosas do Malabar, que ao ser exposto às condições atmosféricas endurecia, tornando-se muito útil em construções em geral. Esse termo foi também utilizado para designar materiais endurecidos, concrecionários ou não, proveniente de acumulações superficiais e subsuperficiais dos componentes resultantes da ação intensa do intemperismo sobre as rochas, ricos em ferro e alumínio, com ou sem quartzo, e com pequenas

quantidades de manganês, desenvolvidos sob condições favoráveis a uma maior mobilidade dos elementos alcalinos, alcalinos terrosos, sílica e imobilização de ferro e de alumínio (Du Preez 1949; Melfi 1994).

Morfologicamente, as lateritas podem ser vesiculares, concrecionárias, vermiculares, pisolíticas ou maciças (Bigarella *et al.* 1996). Em termos da composição mineralógica, segundo Melfi (1994) e Costa (1991), as lateritas são dominadas por quartzo, oxi-hidróxidos de ferro (goethita e hematita), de alumínio (gibbsita e boemita), titânio (anatásio) e manganês (litioforita, todorokita etc); argilo-minerais (caulinita e esmectita); fosfatos (crandalita-goyazita, augelita, dentre outros) e resistatos (turmalina, cassiterita, rutilo etc).

Quanto ao material de origem, Bigarella *et al.* (1996) destaca que o perfil laterítico pode ser desenvolvido a partir de rochas como os granitos, metamorfitos, rochas básicas e ultrabásicas, rochas sedimentares carbonatadas ou argilosas, fato relacionado a ação intensa do intemperismo e da pedogênese, levando à formação de um perfil de alteração ou perfil de solo.

Segundo Teixeira *et al.* (2001), o perfil de alteração é estruturado verticalmente, a partir da rocha fresca, na base, sobre a qual formam-se o saprólito e o solum, que constituem juntos o manto de alteração ou regolito. Os materiais do perfil vão se tornando tanto mais diferenciados com relação à rocha parental em termos de composição, estruturas e texturas, quanto mais afastados se encontram dela.

As coberturas detrítico-lateríticas (ou lateritas) são rochas formadas, ou em fase de formação, por meio de intenso intemperismo químico de rochas preexistentes, inclusive de lateritas antigos como, por exemplo, os materiais terciários da superfície paleogênica peneplanizada com latossilização, sob condições tropicais ou equivalentes, envolvendo um conjunto de complexas reações químicas, mineralógicas e bioquímicas interligadas (Costa 1991; Santos 1998).

As reações do intemperismo químico estão sujeitas às leis do equilíbrio químico e às oscilações das condições ambientais. Conforme a água é retirada ou adicionada, as reações poderão ser aceleradas ou retardadas, ou seguir caminhos diferentes, gerando diferentes minerais secundários e diferentes soluções de lixiviação (Teixeira *et al.* 2001). Nas regiões tropicais, como o caso da região do Planalto e Chapada dos Guimarães em Mato Grosso, as altas temperaturas promovem a rápida degradação da matéria orgânica, que é totalmente mineralizada. Neste ambiente o pH varia de 5,5 a 6 e o alumínio e ferro são praticamente insolúveis, enquanto que a sílica é mobilizada (Ferrari 1996).

A oxidação e a redução são importantes reações que ocorrem durante o intemperismo químico, quando o oxigênio dissolvido na água se combina com um elemento presente no material. A oxidação se processa essencialmente nos primeiros metros da superfície, sendo efetiva principalmente na faixa acima da zona de saturação permanente, onde as substâncias tanto orgânicas quanto inorgânicas são comumente oxidadas pelo intemperismo do ambiente. A oxidação estritamente inorgânica se processa mais pela ação da água. Átomos de ferro e manganês em silicatos são encontrados mais em estado de redução. Os átomos de ferro e manganês liberados durante o intemperismo, ao serem oxidados, se agrupam com átomos de oxigênio para formar óxidos anidros (goethita e hematita) relativamente estáveis ou então se combinam com hidroxilas, formando compostos menos estáveis (Cassetti 2005).

Por outro lado, destaca-se que os processos intempéricos e até mesmo os de formação dos solos agem sobre as lateritas modificando sua morfologia, resistência, textura, composição química e estrutura cristalina, fazendo com que os constituintes mais solúveis das rochas intemperizadas sejam transportados pela água que drena o perfil de alteração e, em consequência disso, o material que resta no perfil de alteração torna-se, progressivamente, enriquecido de constituintes menos solúveis (Moizinho 2007; Teixeira *et al.* 2001).

A dinâmica hídrica e as condições climáticas são os responsáveis pelo desenvolvimento das lateritas e pela mobilidade dos elementos presentes nas concreções, sob a atuação de climas específicos. O intemperismo químico pode ser mais ou menos intenso conforme o ambiente climático em vigor. Dessa forma em regiões onde o clima é frio e úmido, temperado ou árido, a alteração é mais comedida, afetando somente os minerais mais vulneráveis, e em regiões onde o clima é o quente e úmido da zona intertropical, a alteração é intensa, afetando todos os minerais alteráveis das rochas ou solos, que são alterados no/ou removidos do manto de alteração e então depositados em outros níveis ou retirados do sistema, convertendo o sistema em fonte de material sujeito a ação contínua dos processos de meteorização físico-químicos e os de formação dos solos (Bigarella *et al.* 1996; Ferrari 1996).

A importância dos estudos sobre as formas lateríticas e materiais afins está na própria condição de manifestação das mesmas, visto que uma vasta parcela da superfície terrestre, em particular nas regiões tropicais, é recoberta por camadas de formações lateríticas espessas. Além do mais, os materiais lateríticos concrecionários e/ou pisolíticos resultam dos processos de transformação das rochas sob condições ambientais próprias ao longo de um período de tempo considerável. Do ponto de vista paleoambiental as lateritas tem estreita associação com a

história evolutiva da paisagem, estando os longos períodos das mudanças ambientais registrados nas variações do intemperismo e da pedogênese, possibilitando estabelecer relações diretas com os estudos climáticos e paleoclimáticos de uma determinada região.

As formações lateríticas são recorrentes na paisagem e determinam diferentes níveis geomorfológicos nas regiões tropicais da América do Sul (Gontijo *et al.* 2002), sendo que o estudo das formações lateríticas é, reconhecidamente, de grande interesse para várias áreas do conhecimento, como Geologia, Engenharia, Geografia e Astronomia (Melfi & Carvalho 1983), entre outras.

O Brasil possui grandes áreas de solos com presença de concreções ferruginosas, o que torna oportuno o estudo das propriedades físicas e químicas desses materiais, já que as lateritas desempenham papel fundamental nas características morfológicas do terreno, principalmente na preservação de antigas superfícies de erosão, onde o conhecimento das diferentes situações nas quais se apresentam os níveis concrecionários permite entender a gênese dessas formas em função da evolução da própria paisagem na qual está inserida (Gontijo *et al.* 2002; Cabral & Prado 2008). O estudo dessas formações é, portanto, fundamental para o entendimento da evolução do relevo em ambiente tropical por gerar depósitos residuais em função da ação de intenso intemperismo físico-químico-biológico (Fontes *et al.* 1985; Gontijo *et al.* 2002; Cabral & Prado 2008).

Particularmente, as estruturas em forma de concreções ferruginosas na unidade morfológica do Planalto e Chapada dos Guimarães compõem um dos elementos resultantes da dinâmica que conduz a elaboração das formas topográficas típicas desta unidade morfoestrutural. As ocorrências destas formas estão relacionadas aos processos responsáveis pela manutenção dos extensos chapadões recobertos, em grande parte, pelos espessos perfis dos Latossolos e suas variações. Assim, a análise do desenvolvimento das formas de relevo em bordas de bacia de sedimentação é relevante quanto ao entendimento da evolução geomorfológica local e regional, uma vez que estas estruturas são mantenedoras de níveis de superfícies antigas.

A “coincidência” da distribuição geográfica dos Latossolos com as coberturas detrítico lateríticas nas unidades planálticas do setor passivo da Plataforma Sul Americana levanta a dúvida se estes materiais constituem o material de origem dos Latossolos, o grupo de solos de maior expressividade no território brasileiro, e/ou se estas formas derivam dos mesmos, ou seja,

são formações resultantes de um avançado processo de latolização decorrente de um ambiente climático propício e de longo prazo.

Além disso, são poucos os estudos realizados sobre estas formações na região do Planalto e Chapada dos Guimarães, o que pode contribuir para o entendimento de sua evolução geológica/geomorfológica, uma vez que as propriedades físicas e químicas atuais desses materiais são úteis para inferir sobre suas condições de gênese e evolução, bem como dos solos relacionados, neste caso os Latossolos, através de informações a respeito dos processos de intemperismo e sua relação com as variações climáticas do período mais recente da escala geológica.

Nesse contexto, a difratometria de raios X (XRD) é uma técnica importante, sendo útil nos estudos de gênese do solo e, em particular, nas transformações da rocha fresca em solo (Resende *et al.* 2005), permitindo a identificação e caracterização dos compostos cristalinos presentes em perfis de alteração em escala ultradetalhada em termos de informação. Esta técnica foi utilizada no trabalho para determinar os vários minerais presentes nas amostras e o tamanho dos cristalitos de cada fase, nas diferentes condições morfológicas do relevo no qual as concreções foram encontradas, com o intuito de se verificar e, se possível, avaliar a ação do intemperismo químico nos materiais que compõem as lateritas.

Outra técnica utilizada foi espectrometria de raios X por dispersão em energia (EDX) que fornece a quantidade total de um determinado elemento químico presente na amostra independentemente das fases estruturais nas quais ele se apresenta no material, inclusive aqueles presentes em fases não cristalinas. Já espectroscopia Mössbauer foi utilizada com o intuito de se identificar os estados de oxidação dos íons Fe presente nas amostras, complementando as informações obtidas pelas demais técnicas utilizadas.

Enfim, sob a perspectiva de melhor compreender as condições de gênese e evolução dos materiais lateríticos/concrecionários presentes no Planalto e Chapada do Guimarães – MT, o trabalho tem como propósito apresentar os resultados da caracterização química e da estrutura cristalina de algumas amostras que representam diferentes situações morfológicas, ou seja, próxima à borda da escarpa e interior do Planalto e Chapada dos Guimarães.

## **1. Área de Estudo**

A Bacia Sedimentar do Paraná é uma sinéclise que cobre extensas áreas nas regiões sul, sudeste e centro-oeste do Brasil superiores a 1.000.000 km<sup>2</sup> (Vieira *et al.* 2011). Esta bacia tem uma forma ovalada com eixo maior N-S, sendo seu contorno atual definido por limites erosivos relacionados em grande parte à história geotectônica meso-cenozóica do continente Sul-Americano (Milani *et al.* 2007).

Milani *et al.* (2007) reconheceu no registro estratigráfico da Bacia do Paraná seis unidades de ampla escala ou supersequências na forma de pacotes rochosos, materializando cada um deles em intervalos temporais com algumas dezenas de milhões de anos de duração e envelopados por superfícies de discordância de caráter inter-regional. Dentro dessas unidades encontram-se as Coberturas cenozóicas, representadas pelas coberturas detrítico-lateríticas (Vieira *et al.* 2011).

Nesse contexto, a região do Planalto e Chapada dos Guimarães, inserida no Domínio Morfoestrutural da Bacia Sedimentar do Paraná, está localizada na porção centro-sul do estado do Mato Grosso, em uma das bordas do Planalto Central Brasileiro, da unidade de relevo regional do Planalto dos Guimarães, com cotas que atingem mais de 800 m (Vieira *et al.* 2011; SEPLAN 2011). A região é constituída por rochas sedimentares pertencentes à Bacia Sedimentar do Paraná e possui quatro domínios litológico-estratigráficos principais reconhecidos da base para o topo como: rochas metassedimentares do Grupo Cuiabá; rochas sedimentares da Bacia do Paraná e as coberturas detrítico-lateríticas e aluviões recentes (Vieira *et al.* 2011). O relevo caracteriza-se pela presença de grandes encostas e escarpas de arenito vermelho que vão de 600 a 800 metros de altitude e interflúvios tabulares com baixa densidade de rios (Schreiner 2009).

O relevo escarpado da borda da Chapada dos Guimarães se desenvolveu em rochas areníticas devonianas e juro-cretácicas das formações Furnas e Botucatu. As bordas da subunidade Chapada dos Guimarães contornam a superfície pediplanada da Depressão Cuiabana por meio de escarpas e ressaltos sustentados por arenitos da Formação Furnas e argilitos da Formação Ponta Grossa, bordejado por morros com cristas ravinadas, exumados pelo recuo da escarpa, marcando a transição entre a depressão e o planalto (Schreiner 2009).

Geologicamente, o Planalto e Chapada dos Guimarães são sustentados por rochas sedimentares das formações Furnas e Marília, parcialmente recobertas por sedimentos terciário/quadernários – superfície paleogênica peniplanizada com latossolização e horizontes concrecionários. Os solos são relativamente rasos, tendo em vista a ocorrência de rocha e

couraça ferruginosa subaflorantes, mas com ocorrências localizadas de solos profundos. Pedologicamente, nas superfícies do Planalto e Chapada dos Guimarães são destacadas as unidades de solos dos tipos Concrecionários, Latossolos, Neossolos Regolíticos, Litossolos, Neossolos Quartzarênicos, Argissolos, Plintossolos, Gleissolos e Organossolos (Vieira *et al.* 2011; SEPLAN 2011; Moreira & Vasconcelos, 2007).

Os componentes junto à ocorrência da cobertura detrítico-laterítica encontrados na região do Planalto e Chapada dos Guimarães são constituídos predominantemente por solos argilo-arenosos de tonalidade avermelhada, ricos em nódulos formadores das concreções ferruginosas, além de níveis de argilas coloridas e areias inconsolidadas (Lacerda 2004).

Em termos climáticos a região do Planalto e Chapada dos Guimarães corresponde ao ambiente tropical de altitude ou subtropical que se caracteriza pela presença marcante de uma estação chuvosa e uma seca. No início da primavera começa o período chuvoso que se estende até o início de abril, quando as chuvas diminuem até meados de outubro. Neste período, tem-se o período de estiagem, que se intensifica durante o inverno, no qual ocorrem as incursões polares mais significativas (Vieira *et al.* 2011).

## **2. Procedimento Metodológico**

Para a obtenção e análise dos materiais concrecionários, foi feito o reconhecimento de campo que permitiu a identificação de exposições de perfis lateríticos preexistentes, possibilitando o entendimento da situação morfológica dessas estruturas no relevo regional. Onde, a partir daí foram realizadas coletas de amostras de material nos perfis dos pontos representativos das situações elencadas.

Assim, buscando analisar o comportamento dos materiais lateríticos presentes em duas situações de formas de relevo comuns no Planalto e Chapada dos Guimarães, ou seja, (I) próximo à borda da Escarpa – pontos P2 e P4 e (II) interior do Planalto - ponto P3, foram coletadas amostras de materiais de cobertura, laterítico e subjacente nos perfis.

No ponto P2 foi identificada a exposição de um perfil concrecionário já escavado no corte da rodovia MT-251, e próximo a borda da escarpa, nas coordenadas 15°30'17,46" e 55°16'53,82". Neste perfil, com elevação de 742 m, a amostra **A** foi obtida no topo do perfil, a amostra **B** no meio do perfil e a amostra **C** na base exposta do perfil concrecionário de

aproximadamente 2,5 metros. Neste caso, devido a pouca profundidade do corte do leito da rodovia não foi possível ter acesso ao perfil concrecionário completo.

No ponto P3 as amostras foram retiradas de um perfil concrecionário de aproximadamente 4 m de altura próximo ao Rio das Mortes e rodovia MT-140, nas coordenadas 15°19'45,78" e 54°57'56,34". Neste perfil, com elevação de 625 m, a amostra **A** representa o material de cobertura (Latosolo Amarelo), a amostra **B** o topo do perfil concrecionário – mais homogêneo em termos de cor e apresentando coloração vermelho escura - e as amostras **C** e **D** a base do perfil – tendendo ao roxo e apresentando manchas amareladas (mosqueado).

No ponto P4, coordenadas 15°30'27,36" e 55°25'02,52", próximo ao rio da Casca, foi identificado um perfil concrecionário com mais de 5 metros de espessura situado próximo à escarpa, às margens da rodovia MT-251. Neste ponto, com elevação de 615 m, a amostra **A** representa o material de cobertura (Latosolo Vermelho), a amostra **B** foi retirada do topo do perfil concrecionário, a amostra **C** do meio do perfil, e as amostras **D** e **E** da base do perfil concrecionário.

Em relação aos procedimentos das análises químicas por Espectrometria de Raios X por Dispersão em Energia (EDX) e da estrutura cristalina por Difração de Raios X (XRD), estas foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Técnicas Analíticas (LAMUTA) da Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT).

As amostras foram secas, separadas quanto ao tamanho das concreções (grandes, menores e pó) e depois pulverizadas e homogeneizadas utilizando um moinho de panela e cilindros de carbeto de tungstênio, da marca AMEF, por um período de 100 segundos.

Para a análise química por EDX foram preparadas pastilhas prensadas a partir do pó pulverizado. Para as medidas utilizou-se um equipamento Shimadzu EDX-700HS, capaz de realizar análises quantitativas por meio de padrões internos através da rotina Qual-Quant FP©. Foram utilizados um feixe de 10 mm de diâmetro e tensões no tubo de 15 e 50 kV, respectivamente para a detecção dos elementos do Na ao Sc e do Ti ao U.

Padrões externos também foram preparados, através da síntese dos óxidos de ferro e alumínio por gel-combustão. Este método de síntese foi escolhido pela sua versatilidade, por produzir boa quantidade de amostra por síntese, e devido ao material sintetizado ser nanoestruturado, com tamanho de grão próximo ao do material aqui estudado (Ibiapino *et al.* 2013; Silva 2012). Dióxidos de silício (Sigma-Aldrich, P.A.) e titânio (Sigma-Aldrich, 99,9%)

foram adquiridos e pulverizados no mesmo moinho de panela e cilindros utilizado para a pulverização das amostras.

Os padrões externos foram montados pesando-se quantidades pré-definidas de cada óxido, posteriormente homogeneizadas, utilizando almofariz e pistilo de ágata, e então prensadas de maneira similar à das amostras, possibilitando a quantificação desses elementos pelo método de curva de calibração (Jenkins *et al.* 1981). Todos os espectros foram adquiridos em vácuo, de maneira a melhorar a precisão das medidas para os elementos mais leves, cujas radiações características são fortemente absorvidas pela matéria (inclusive pelo próprio ar).

As análises por XRD foram realizadas utilizando porta-amostra de preenchimento frontal, conforme o procedimento de Buhrke *et al.* 1998. Para esta análise foi utilizado um equipamento Shimadzu modelo XRD-6000 equipado com tubo de cobre e monocromador de grafite, em geometria de Bragg-Brentano. Os perfis foram adquiridos entre 10 e 100°, com passos de 0,02°, tempo de aquisição por passo de 1,20s, fendas de divergência e espalhamento de 1,0° e fenda de recepção de 0,30 mm. Os erros experimentais foram determinados como sendo menores que o passo angular utilizado, através da medida de um padrão de silício em pó.

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras foi feita através de comparação com as fichas cristalográficas da base de dados do Mincryst (disponível no site <http://database.iem.ac.ru/mincryst/>), na qual foi possível obter o cartão de informações completas de cada mineral. Utilizou-se a fórmula de Scherrer (Resende *et al.* 2005) para a determinação do tamanho do cristalito. O alargamento instrumental foi determinado a partir das larguras de linha obtidas para um padrão de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Galvão 2011).

Os espectros Mössbauer foram coletados no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Departamento de Química da UFMG, em modo de transmissão em aceleração constante. A fonte de radiação foi <sup>57</sup>Co/Rh a 10 mCi e a coleta foi conduzida a 298 K. Os dados foram registrados em 1024 canais e ajustados com uma distribuição de sítios cristalinos, através do método dos mínimos quadrados pelo programa Normos 95. O deslocamento isomérico foi determinado em relação ao  $\alpha$ -Fe<sup>0</sup>. Foi utilizado 100 mg/cm<sup>2</sup> de amostra.

### **3. Resultados**

A partir do reconhecimento da área e escolha dos pontos com exposições de perfis lateríticos foram coletadas amostras ao longo destes, conforme representado nos esquemas da figura 1 e já descritos na metodologia.

## **FIGURA NÚMERO 1**

Figura 1 – Representação esquemática dos perfis lateríticos de cada ponto de coleta e os respectivos níveis de onde foram retiradas as amostras.

Fonte: Informações obtidas in loco durante os trabalhos de campo.

A tabela 1 apresenta os dados referentes à composição química (em porcentagem de massa) dos materiais mencionados anteriormente, obtidos por EDX, conforme detalhado na metodologia. Em relação aos dados apresentados nota-se que os principais componentes típicos de lateritas (Si, Fe e Al), em geral presentes na forma de óxidos, se destacam em relação ao titânio, potássio e vários outros elementos que aparecem com baixíssima expressividade.

Primeiramente deve ser destacado que, em decorrência do uso da técnica de EDX, os dados químicos apresentados referem-se à quantidade total dos principais componentes presente nas amostras analisadas, sem a informação da(s) fase(s) estrutural(is) ou real(is) estado(s) de oxidação no(s) qual(is) eles se encontram em cada amostra, porém alguns desses aspectos serão analisados mais a frente, ao serem apresentados os dados obtidos por XRD e espectroscopia Mössbauer.

## **TABELA NÚMERO 1**

Tabela 1 – Composição química determinada por EDX, em porcentagem de massa, dos materiais de cobertura, laterítico e subjacente em três diferentes pontos de coleta no Planalto e Chapada dos Guimarães – MT.

Nas análises químicas das amostras dos dois perfis, observa-se que as diferentes amostras apresentaram valores elevados em relação aos seus principais componentes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), com variações importantes entre os perfis de cada ponto e também entre os setores dos

perfis de um mesmo ponto – P2 (A, B e C), P3 (A, B, C e D) e P4 (A, B, C, D e E), fato que pode ser relacionado à própria particularidade de cada situação nas quais ocorrem as formações lateríticas, como por exemplo, em relação à condição climática (fator de gênese do material) ou relevo, que podem proporcionar variações em seu padrão.

Segundo os dados da tabela 1, no que se refere às amostras dos pontos P3 e P4, percebe-se claramente a redução do conteúdo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no perfil em função da profundidade, uma vez que nas amostras P3C, P3D, P4D e P4E se destacam os componentes  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , revelando o setor inferior do mesmo onde ocorre a transição entre o perfil laterítico e a rocha sedimentar, evidenciando o nível da alterita no perfil.

Conforme descrito anteriormente, em termos topográficos, o meio onde está situado o nível laterítico do ponto P3 apresenta a condição de baixa drenagem, dentre os pontos analisados no trabalho, pois o mesmo se encontra na posição do sopé da vertente com altitude de cerca de 625 metros, próximo ao vale do rio das Mortes. Assim sendo, corresponde ao setor do relevo sujeito a ação mais intensa da água sub-superficial, ou seja, com uma forte atuação do hidromorfismo. Já o ponto P4 apresenta relativa drenagem, pois está situado em meio a vertente no vale de um tributário do rio das Mortes, próximo ao balneário da Cachoeira da Martinha. Por outro lado, o perfil laterítico do ponto P2 apresenta a melhor condição de drenagem dentre os pontos analisados, pois o mesmo faz parte do topo de uma colina ampla com altitude em torno 742 metros, situada junto a MT-251, próximo à cidade de Campo Verde-MT.

De acordo com as definições estabelecidas por Schellman (1982) *apud* Melfi (1994), foi utilizado um diagrama triangular em função das composições químicas em percentuais molares de  $2\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , para definir os tipos das lateritas estudadas. Conforme pode ser verificado da figura 2, as amostras obtidas nos diferentes perfis são classificadas como sendo de lateritas caulínicas, exceto a amostra P2C. Esta, por apresentar maior conteúdo de ferro total, foi classificada como laterita propriamente dita tendendo a laterita ferruginosa.

De antemão, é possível afirmar que as amostras P3C, P3D, P4D e P4E são as que devem apresentar maior quantidade de caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), devido às composições químicas destas amostras serem mais próximas à da caulinita, como pode ser visualizado do diagrama trielementar de Schellmann (figura 2).

## FIGURA NÚMERO 2

Figura 2 – Diagrama trielementar dos conteúdos molares de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$  das amostras, baseado no Diagrama de Schellmann (1982) *apud* Melfi (1994).

Nas figuras 3 e 4 são apresentados os difratogramas obtidos a partir da análise das amostras coletadas ao longo dos perfis dos pontos P3 (P3A; P3B; P3C; P3D) e P4 (P4A; P4B; P4C; P4D; P4E), respectivamente. Nota-se que em nenhum dos difratogramas obtidos há picos visíveis de difração referentes à fase hematita, que deveriam aparecer em posições próximas de  $24,15^\circ$  e  $34,60^\circ$  em  $2\theta$ . Este fato não significa ausência de hematita nas amostras, mas sim que, se presente, este mineral estará em quantidade muito pequena e/ou com altíssimo grau de alteração em sua estrutura cristalina, e/ou apresentando muito pequeno tamanho de cristalito, fatos que impedem sua detecção por XRD convencional. Por outro lado, em praticamente todos os difratogramas é possível identificar picos que indicam a presença de caulinita (Ct), goethita (Gt), gibbsita (Gb), quartzo (Qt) e alumina (Al), conforme representado nas figuras 3 e 4.

A figura 3 apresenta os difratogramas das amostras coletadas no ponto P3. De acordo com os resultados, percebe-se que as amostras P3C e P3D (base do perfil concrecionário) foram as que apresentaram maior quantidade de caulinita. A amostra P3A (Latosolo Amarelo) apresenta traços de quartzo mais preservado, devido ao aparecimento do pico em  $20,83^\circ$  em  $2\theta$ . Este fato não se repete nas demais amostras do perfil, indicando que nelas a estrutura cristalina do quartzo está bastante modificada.

### **FIGURA NÚMERO 3**

Figura 3 – Difratogramas das amostras coletadas no ponto P3 (Ct – caulinita; Gt – goethita; Gb – gibbsita; Qt – quartzo; Al – alumina).

A presença do pico em torno de  $35,2^\circ$  em  $2\theta$ , para as amostras dos diferentes níveis do perfil P3, permite verificar que a quantidade de alumina aumenta em direção à base do perfil. Por outro lado, a gibbsita (Gb) se destaca na amostra do setor superficial do perfil (P3A), mas quase não pode ser notada nas demais amostras do mesmo. Particularmente, a amostra P3A (Latosolo Amarelo) foi a que apresentou maior quantidade de gibbsita dentre todas as amostras analisadas.

A figura 4 apresenta os difratogramas das amostras coletadas no perfil do ponto P4. Conforme as informações obtidas, é possível certificar que as amostras P4D e P4E (base do perfil concrecionário e material subjacente) foram as que apresentaram a maior quantidade de caulinita (Ct). A amostra P4E apresenta maior quantidade de quartzo (Qt) não intemperizado, algo comprovado pela ocorrência do pico de  $20,8^\circ$  em  $2\theta$ , fato que não ocorre para as demais amostras do perfil, indicando que estas amostras apresentam quartzo com estrutura cristalina alterada pela ação do intemperismo químico, e/ou com pequeno tamanho de cristalito. A ocorrência do o pico do quartzo em  $20,8^\circ$  em  $2\theta$  no difratograma da amostra P4E expressa a proximidade da rocha sã.

#### **FIGURA NÚMERO 4**

Figura 4 – Difratogramas das amostras coletadas no ponto P4 (Ct – caulinita; Gt – goethita; Gb – gibbsita; Qt – quartzo; Al – alumina).

Com relação às informações para o perfil laterítico do ponto P4 é possível afirmar, pelas condições do pico no difratograma em torno de  $35,2^\circ$  em  $2\theta$ , que a quantidade de alumina é menor na amostra superficial e nas amostras do topo e meio do perfil (amostras P4A, P4B e P4C), e maior na base do mesmo (amostras P4D e P4E). A gibbsita tem pouco destaque ao longo do perfil, mas ainda assim apresenta uma maior concentração nas amostras superficiais (P4A e P4B).

Em termos gerais, analisando os dados de XRD obtidos das amostras dos perfis P3 e P4, também foi possível estabelecer que a caulinita está presente, principalmente, no material da base do perfil laterítico destes pontos enquanto que a gibbsita nas amostras de topo e meio dos perfis, sobretudo na amostra P3A.

Especificamente, cabe ser destacado que a hidrólise total do feldspato potássico presente no material de origem leva a formação de gibbsita, enquanto a sua hidrólise parcial leva a formação de caulinita (Teixeira *et al.*, 2006). Assim sendo, quanto menor a drenagem, como é o caso do ponto P3, maior é a eficiência do processo de formação da gibbsita por hidrólise em função deste ser um meio mais sujeito aos efeitos do hidromorfismo.

Interessante que a maior quantidade de gibbsita ocorre nas amostras que representam o setor superficial dos perfis, indicando a necessidade da presença do ar atmosférico (oxigênio) para que a reação ocorra, ou para que esta seja mais eficiente, fato que não está discriminado nas equações de hidrólise indicadas em Teixeira *et al.* (2006).

Com base nesta constatação, e como também pode ser observado a partir dos difratogramas (figuras 3 e 4), as amostras obtidas no perfil do ponto P4 apresentam teores mais elevados de caulinita, mas pouca gibbsita, evidenciando a melhor condição de drenagem do meio topográfico onde está situado este perfil laterítico, fato que condiz com uma maior ocorrência de hidrólise parcial do feldspato nesse ambiente, em comparação com o perfil laterítico do ponto P3.

Assim sendo, os dados de XRD refletem as condições do meio a partir do qual foram coletadas as amostras, ou seja, com o fato das amostras do ponto P2 terem sido coletadas no topo de uma colina ampla com altitude em torno 740 metros – meio drenado, e as do ponto P4 obtidas em meio a uma vertente no vale de um tributário do rio das Mortes, com altitude em torno de 640 m, ambos em condições de melhor drenagem que o ponto P3.

Todas as amostras analisadas, com exceção da amostra P2C, apresentam relativa quantidade de caulinita visível por XRD, sendo classificadas conforme o diagrama de Schellmann como lateritas caulínicas. Também, as amostras P3C, P3D, P4C e P4D, todas da base do perfil e mais próximas à rocha sã, são as que apresentam maior quantidade de caulinita, como esperado pelo posicionamento destas no diagrama de Schellmann. Assim sendo, os dados obtidos por difração de raios X apresentam ótima correlação com as concentrações químicas obtidas por EDX e, também, com a proposta de Schellmann (1982) *apud* Melfi (1994) para a classificação química de lateritas, que apesar de limitada por não levar em conta fatores genéticos, se mostra prática e de fácil aplicação além de adequada às informações obtidas por outras técnicas de caracterização.

Outra constatação é a ocorrência do pico do quartzo em  $20,8^\circ$  em  $2\theta$  no difratograma da amostra P4E indicando, neste setor o perfil laterítico, a condição de proximidade da rocha sã. Analisando os dados da tabela 1 é possível verificar que as amostras P3C e P3D apresentam uma composição química muito próxima àquela da amostra P4E, assegurando a prerrogativa de que as amostras P3C e P3D também representam o setor de proximidade da rocha sã. Cabe ser destacado que no difratograma da amostra P3D não foi detectado o pico característico do

quartzo em  $20,8^\circ$  em  $2\theta$ , fato que reforça a ideia do material desta amostra corresponder ao setor de transição entre perfil laterítico e rocha sã, sob forte influência do hidromorfismo local.

Na tabela 2 temos os tamanhos de cristalito calculados para os minerais goethita, gibbsita e caulinita. Pode ser verificado que a Goethita apresenta os maiores tamanhos de cristalito para os níveis mais profundos do perfil, atingindo valores de aproximadamente 27 nm com a proximidade da rocha sã, enquanto que a caulinita não apresenta uma variação do seu tamanho de cristalito apreciável entre os diferentes estratos do perfil, nem entre os diferentes pontos, com valores entre 21 e 26 nm para todas as amostras analisadas.

## **TABELA NÚMERO 2**

Tabela 2 – Tamanho médio do cristalito (nm), determinado por XRD.

As figuras 5 e 6 exibem os espectros obtidos por espectroscopia Mössbauer das amostras dos pontos P3 e P4, respectivamente. Observe que os espectros de todas as amostras são muito relaxados, apresentando picos muito largos, o que exige a utilização de uma distribuição de sítios para que o ajuste dos mesmos, também apresentados nas figuras, tenha qualidade satisfatória. A partir da análise, foi possível constatar que todos os minerais contendo ferro e identificados nas amostras são pouco cristalizados (com tamanho de cristalito muito pequeno e/ou grande quantidade de substituições atômicas).

Em praticamente todas as amostras, é evidente a presença de goethita (linha verde nas figuras 5 e 6), hematita (linha lilás nas figuras) e de outra fase de  $Fe^{3+}$  (linha azul nas figuras), sendo esta última caracterizada por um dubleto na região central do espectro.

## **FIGURA NÚMERO 5**

Figura 5 – Espectros Mössbauer das amostras do ponto P3.

## **FIGURA NÚMERO 6**

Figura 6 – Espectros Mössbauer das amostras do ponto P4.

Os dados apresentados na tabela 3 são os parâmetros obtidos por meio de um ajuste dos espectros Mössbauer de todas as amostras dos pontos P2, P3 e P4, utilizando o método dos mínimos quadrados. Vale ressaltar que a Área Relativa (A.R.) indicada na tabela nos fornece a porcentagem molar de átomos de ferro em determinado estado de oxidação e/ou fase.

O campo hiperfino ( $B_{hf}$ ) é a principal característica a ser utilizada para a determinação das fases do ferro presentes nas amostras. O valor típico do campo hiperfino ( $B_{hf}$ ) para a goethita cristalina é 38 T, todavia, quanto maior a substituição do Fe por outras espécies atômicas, em geral Al, Si ou Mn, menor será o valor do campo hiperfino, e é por isso que a goethita apresenta campos hiperfinos inferiores a 38 T. Essa substituição em geral não ultrapassa a 1% em número de átomos.

Para que o  $Fe^{3+}$  presente nas amostras fosse devido a presença de algum silicato, o deslocamento isomérico (IS) deveria apresentar valor maior que 1 (aproximadamente 1,2) e o desdobramento quadrupolar (QS) deveria apresentar valores da ordem de 2. Além disso, o valor do deslocamento isomérico (IS) dessa fase é típico de óxidos, indicando que a fase não determinada deve ser, também, um óxido.

### **TABELA NÚMERO 3**

Tabela 3 – Parâmetros obtidos por espectroscopia Mössbauer para as amostras dos pontos P2, P3 e P4 (IS: deslocamento isomérico; QS: desdobramento quadrupolar;  $B_{hf}$ : campo hiperfino; e A.R.: área relativa em porcentagem molar).

A melhor proposta encontrada para a elucidação dos espectros Mössbauer é que o óxido de Fe ( $Fe^{3+}$ ) presente nas amostras também seja goethita, mas com um tamanho de cristalito tão pequeno que a torne superparamagnética, justificando o aparecimento do dubleto na região central do espectro (linha azul nas figuras 5 e 6).

Esse fenômeno é comumente abordado na literatura. Por exemplo, segundo Thomas & Johnson, *in* Dickson & Berry (1986), a constante energética de anisotropia magnética K pode ser definida como a diferença de energia por unidade de volume entre os estados nos quais os

spins ordenados são alinhados paralela ou perpendicularmente ao eixo de fácil magnetização do material. Assim, num dado volume  $V$ , a energia de anisotropia magnética é  $KV$ . Segundo os mesmos autores, para nanocristais com dimensões inferiores a 20 nm a energia de anisotropia magnética  $KV$  pode ser comparável a energia térmica  $k_B T$ , mesmo para temperaturas inferiores a 300 K.

Para o limite  $k_B T/KV \leq 0,1$ , ou seja, de grandes tamanhos de cristalito, a energia térmica é comparativamente pequena à energia de anisotropia magnética, e os spins flutuam apenas ligeiramente em torno do eixo de fácil magnetização do material. Por outro lado, no limite  $k_B T/KV \geq 0,1$ , ou seja, para pequenos tamanhos de cristalito, a energia térmica apresenta valor suficiente para que ocorram, e até mesmo predominem, grandes flutuações dos momentos magnéticos de spin com relação ao eixo de fácil magnetização, de até mesmo  $180^\circ$ . Como o tempo médio de duração dessas reversões de spin é muito menor que o tempo característico ao qual a espectroscopia Mössbauer é sensível, o campo hiperfino  $B_{hf}$  médio obtido durante a medida é de aproximadamente zero, em função das rápidas flutuações de spin, ocasionando o fenômeno de relaxação superparamagnética.

Apesar de hematita ter sido identificada por espectroscopia Mössbauer, os difratogramas das mesmas amostras não indicam a presença desta fase. Isso também é explicado pelo pequeno tamanho de cristalito da hematita presente nas amostras, impossibilitando sua detecção e análise por XRD convencional. O pequeno tamanho de cristalito da hematita corrobora a hipótese do pequeno tamanho de cristalito da goethita, uma vez que a hematita é formada a partir da desidratação da goethita, ou vice-versa.

Também é possível destacar que o pico de goethita em  $17,8^\circ$  em  $2\theta$  está bem claro nos difratogramas das amostras dos pontos P2 (não mostrados) e P4 (figura 4), mas quase ausente nos difratogramas das amostras P3A e P3C (figura 3). Essa condição pode indicar que a goethita presente nesses últimos pontos apresente tamanho de cristalito menor que a goethita das amostra do ponto P4, como pudemos confirmar pelo cálculo do tamanho do cristalito, conforme os dados apresentados na tabela 2. Cabe destacar que o tamanho médio de cristalito da goethita presente nas amostras P3A e P3C foram os menores obtidos dentre todas as amostras analisadas (9 e 13 nm, respectivamente). Da mesma maneira, a fase goethita foi identificada por espectroscopia Mössbauer em todas as amostras do ponto P4, assim como também não há a identificação direta da fase goethita nos espectros Mössbauer das amostras P3A e P3C (como pode ser visualizado na tabela 3), mas há o espectro do dubleto que pode indicar a presença da

fase superparamagnética da goethita. Assim sendo, os espectros Mössbauer de todas as amostras estão de acordo com as análises feitas por XRD, sendo que os dados obtidos neste trabalho indicam que a fase superparamagnética da goethita ocorre para tamanhos de cristalito inferiores a 15 nm.

Outro fato também observado, nos dados de espectroscopia Mössbauer das amostras do perfil P4, é em relação ao percentual de hematita. Este é maior nas camadas mais superficiais, decrescendo rapidamente em função da profundidade. Ao contrário, o percentual de goethita, que já era grande nas camadas superficiais, aumenta em função da profundidade no perfil. Este fato é condizente com a situação de maior presença de água nas camadas mais profundas dos perfis, enquanto que as camadas superficiais são mais drenadas.

Por outro lado, no perfil do ponto P3, temos muita goethita superparamagnética (de tamanho de cristalito  $< 15$  nm) no Latossolo Amarelo que cobre o perfil laterítico (P3A), mas quase que somente goethita de maior tamanho de cristalito no topo do perfil concrecionário (P3B). O percentual de hematita então aumenta bruscamente na parte superior da base do perfil (P3C), enquanto que na parte inferior da base do perfil concrecionário tem-se somente a presença de goethita (P3D), superparamagnética ou não. Cerca de 70% dos íons de Fe encontrados na parte inferior da base do perfil não estão na fase superparamagnética e, portanto, apresentam menor tamanho de cristalito, não sendo visíveis por XRD.

Vários autores sugerem que a flutuação do lençol freático contribui para o enriquecimento de ferro das concreções (Lelong 1996 *apud* Bigarella, Becker & Passos 1996), uma vez que a elevação de um nível freático em direção à superfície traria ferro dissolvido a partir da zona de intemperismo da rocha subjacente, mas esta hipótese também encontra objeções por parte de outros autores (Maignien 1966), uma vez que após as chuvas a zona vadosa superior apresentaria apenas água recém-infiltrada, disposta sobre o horizonte de água mais antiga, e conseqüentemente a camada superior da água que sobe nas flutuações do lençol conteria apenas o material dissolvido durante sua percolação através do solo e da zona laterítica, não havendo um enriquecimento apreciável de ferro pela flutuação do nível freático. Ainda, Bigarella *et al.* (1996) consideram a flutuação do nível freático, em clima sazonal, como um dos principais responsáveis pelo enriquecimento de ferro dos depósitos lateríticos, e além da flutuação vertical também o movimento lateral em direção às partes mais baixas da topografia.

O transporte de ferro dissolvido, conforme citado no parágrafo anterior, estaria certamente vinculado à presença de hematita e goethita (superparamagnética) de pequeno

tamanho de cristalito, produzida a partir da dissolução do ferro presente na zona de intemperismo da rocha subjacente. Note que a concentração de ferro total na zona de intemperismo da rocha subjacente (amostras P3C e P4D) é da ordem de, apenas, 10% em massa, enquanto que nos materiais de superfície eles foram de 14% e 26% em massa, aproximadamente, todos eles muito inferiores ao valor encontrado para a concentração de ferro total no topo dos perfis concrecionários analisados (amostras P3B e P4B), que são da ordem de 40% em massa, mas atingindo valores da ordem de 60% em massa para a amostra P2C, que também é um topo de nível concrecionário.

Assim sendo, parece natural supor que haja pelo menos dois tipos verticais de transporte de ferro: (i) o descendente, a partir do material de cobertura ao perfil laterítico, através da dissolução do ferro de superfície pelo intemperismo químico causado pela maior presença de água das chuvas e também o (ii) ascendente, da zona de intemperismo da rocha subjacente ao perfil laterítico, através da flutuação de nível do lençol freático. Mesmo que ferro advindo da superfície percole o perfil concrecionário até o lençol freático, este será conduzido novamente ao perfil concrecionário pela flutuação do nível do lençol. Da mesma forma, mesmo que ferro advindo da rocha subjacente percole o perfil concrecionário até a camada superficial de cobertura, este será conduzido novamente pela incidência de novas chuvas à região do perfil concrecionário do manto de alteração. Esse sistema força uma maior acumulação de ferro num nível intermediário entre a superfície (hoje latossolo) e a rocha subjacente, definido a região do manto de alteração na qual será formado o perfil lateritizado, mais rico em ferro, em função do comportamento hídrico e relevo local.

Consequentemente, o modelo de formação aqui proposto é, na realidade, um modelo misto entre os modelos de oscilação do lençol freático e pedogênico (Augustin *et al.* 2013). Os autores, todavia, não tentam eliminar a possibilidade de que em condições diferentes o processo de formação das lateritas seja, também, diferente do proposto neste artigo, uma vez que existe uma grande variedade de parâmetros que podem influenciar as características do perfil formado. Ainda, de uma maneira geral, a hipótese aqui exposta também está de acordo com os itens (a), (d) e (e) propostos por Thomas (1971) *apud* Bigarella *et al.* (1996) para o enriquecimento de ferro no perfil de Samaru (Nigéria).

Nota-se neste trabalho, e como largamente aceito na literatura, que o oxigênio atmosférico é necessário para que o ferro dissolvido se deposite, formando o perfil laterítico, uma vez que é a oxidação a responsável por sua imobilização no estado férrico, e o estrato do perfil laterítico

mais rico em ferro é, pelo menos nos casos analisados neste trabalho, sua camada superior, ou seja, a que se encontra mais próxima da superfície e, conseqüentemente, a camada mais exposta ao ar atmosférico. Por isso, as concreções se formam não muito distantes da superfície terrestre, e na faixa acima da zona de saturação permanente, o que também deve limitar a faixa de profundidade na qual ocorre a formação dos perfis lateríticos.

Assim, a “coincidência” da distribuição geográfica dos Latossolos com as coberturas detrítico-lateríticas nas unidades planálticas do setor passivo da Plataforma Sul Americana, em função dos dados aqui levantados, deixam claro que as lateritas não constituem o material de origem dos Latossolos, sendo geradas concomitantemente a estes, como resultado de um avançado processo de latolização decorrente de um ambiente climático propício de longa duração.

#### **4. Conclusões**

A caracterização química das concreções da região do Planalto e Chapada dos Guimarães revelou que as mesmas são formadas principalmente por óxidos de ferro, silício e alumínio, além de ter evidenciado vários outros elementos que ocorrem em menor quantidade.

Segundo a proposta de Schellmann (1982) *apud* Melfi (1994), quase todas as lateritas foram classificadas como caoliníticas. Apenas a amostra P2C foi classificada como sendo laterita propriamente dita, tendendo a laterita ferruginosa. Particularmente, as informações obtidas pelas diferentes técnicas apresentam ótimo acordo entre si, e também com a proposta de Schellmann para a classificação química de lateritas, que apesar de supostamente limitada por não levar em conta fatores genéticos (Bourman & Ollier, 2002), se mostra prática, de fácil aplicação e adequada às informações obtidas pelas várias técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

Na realidade, na opinião dos autores, esta dita limitação da classificação das lateritas pela composição química de seus elementos principais, conforme proposto por Schellmann (1982) *apud* Melfi (1994), deve ser valorizada e apreciada como uma qualidade, já que quanto mais simples e eficiente o método de classificação utilizado, melhor. E, uma vez que são vários os possíveis fatores genéticos propostos por diferentes autores (Teixeira *et al.*, 2006; Augustin *et al.*, 2013), a utilização de uma classificação independente de fatores genéticos é algo altamente

desejável, pois pode vir a se tornar ferramenta para a identificação de correlações entre os fatores genéticos atuantes em determinado local e a composição química das concreções formadas, tendo em vista que ambos não estão desconectados, como inclusive mostramos neste trabalho.

Considerando os resultados obtidos neste trabalho os autores apontam a existência de, pelo menos, dois tipos verticais de transporte de ferro: (i) o descendente, a partir do material de cobertura ao perfil laterítico, através da dissolução do ferro de superfície pelo intemperismo químico causado pela maior presença de água das chuvas e também o (ii) ascendente, da zona de intemperismo da rocha subjacente ao perfil laterítico, através da flutuação de nível do lençol freático. Esses dois tipos de transporte forçam uma maior acumulação de ferro num nível intermediário entre a superfície (hoje latossolo) e a rocha subjacente, definido a região do manto de alteração na qual será formado o perfil concrecionário, mais rico em ferro, em função do comportamento hídrico e relevo local.

Os dados também não eliminam a possibilidade de transporte lateral do ferro em solução. Consequentemente, o modelo de formação aqui proposto é, na realidade, um modelo misto entre os modelos de oscilação do lençol freático e pedogênico (Augustin *et al.* 2013). Os autores, todavia, não tentam eliminar a possibilidade de que em condições diferentes o modelo de formação das lateritas seja, também, diferente do proposto neste artigo, uma vez que existe uma grande variedade de parâmetros que podem influenciar as características do perfil formado.

## **5. Referências**

1. Augustin C.H.R.R., Lopes M.R.S., Silva S.M., 2013. Lateritas: um conceito ainda em construção. *Revista Brasileira de Geomorfologia*, v 13, 241-257.
2. Bigarella J.J., Becker D.R., Passos E., 1996. *Estrutura e Origem das Paisagens Tropicais e Subtropicais*. Florianópolis, p. 566-612.
3. Bourmann R.P. & Ollier C.D., 2002. A critique of the Schellmann definition and classification of laterite. *Catena*, v 47, p 117-131.

4. Buhrke V.E., Jenkins R., Smith D.K., 1998. *A Practical Guide for the Preparation of Specimens for X-ray Fluorescence and X-ray Diffraction Analysis*. Wiley-VCH, Nova Iorque.
5. Cabral I.L.L. & Prado R.J., 2008. Aspectos geomorfológicos e caracterização química e estrutural de formações concrecionárias da depressão periférica (RS). *Revista Brasileira de Geomorfologia*, v 9 (2), 39-51.
6. Casetti V., 2005. Geomorfologia. Disponível em: <<http://www.funape.org.br/geomorfologia/>>. Acesso em 11/10/2013.
7. Costa M.L., 1991. Aspectos Geológicos dos Lateritas da Amazônia. *Revista Brasileira de Geociências*, v 21 (2), 146-160.
8. Dickson D.P.E. & Berry F.J., 1986. *Mössbauer Spectroscopy*. Cambridge University Press. Cambridge.
9. DU PREEZ J.W., 1949. Laterite: a general discussion with a description of Nigerian occurrences. *Congo Belge, Bull Agric.*, v 40 (1), 53-60
10. Ferrari J.A., 1996. *Deriva continental e sucessão paleoclimática: Simulação da evolução das paisagens lateríticas da América do Sul e da África*. Tese de Doutorado em Geofísica, USP, São Paulo-SP. 129p.
11. Fontes M.R., Fabris J.D., Resende M., Silva E.G., 1985. Concreções Ferruginosas De Alguns Solos Brasileiros. *Revista Brasileira Ciência do Solo*, v 9, 119-123.
12. Galvão A.S., 2011. *Desenvolvimento de amostras padrão de referência para difratometria*. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais, IPEN-SP. 95p.
13. Gontijo A.H.F., Borges M.S., Jimenez J.R.R., Costa J.B.S., Hasui N.M., 2002. Perfis lateríticos bauxíticos e a fragmentação da superfície Sul-Americana: Um exemplo na Serra da Bocaina, estados de São Paulo e Rio de Janeiro. *UNESP. Geociência. São Paulo*. v 21, 5-13
14. Ibiapino A.L., Figueiredo L.P., Lascalea G.E., Prado R.J., 2013. Síntese e Caracterização de CaZrO<sub>3</sub> E BaZrO<sub>3</sub> Nanoestruturados. *Química Nova (Impresso)*, v 36, 762-767.
15. Jenkins R., Gould R.W., Gedcke D., 1981. *Quantitative X-ray Spectrometry*. Marcel Dekker. Nova Iorque. 586p.

16. Jesus C.R., Cabral I.L.L., 2010. *Análise das Interações relevo-solo como subsídio ao estudo da distribuição geográfica dos latossolos no município de Campo Verde- MT*. In: Anais XVI Encontro nacional dos geógrafos, ENG Porto Alegre. ISBN 978-85-99907-02-3.
17. Lacerda F.J.V., Abreu F.W., Valente C.C., Albuquerque M.C., 2004. *Geologia e Recursos Minerais do Estado de Mato Grosso: texto explicativo do mapa geológico e de recursos minerais do estado de Mato Grosso*. Cuiabá-MT, CPRM, 235p., 120-156.
18. Maignien R., 1966. Review of research on laterites. Natural Resources Research IV, UNESCO. Vaillant-Carmanne. 148p.
19. Melfi, A.J. & Carvalho A., 1983. *Lateritisation Processes*. In *Proceedings of the II International Seminar on Lateritisation Processes*. IAG-USP. São Paulo.
20. Melfi A.J., 1994. *Lateritas e processos de lateritização*. Aula Inaugural, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Geotecnia. São Carlos-SP. 093/94.
21. Milani E.J., Melo J.H.G., Souza P.A., Fernandes L.A., França A.B., 2007. Bacia do Paraná. B. Geoci. Petrobras, Rio de Janeiro, v 15 (2), 265-287.
22. Moizinho J.C., 2007. Caracterização e uso de agregados lateríticos do Distrito federal e do estado de Roraima em CBUQ. Tese de Doutorado em Geotecnia, Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília. 315p.
23. Moreira M.L.C & Vasconcelos T.N.N., 2007. Mato Grosso: Solos e Paisagens. Entrelinhas. Cuiabá. 272p.
24. Resende M., Curi N., Ker J.C., Rezende S.B., 2005. *Mineralogia de solos brasileiros: Interpretação e Aplicações*. Ed. UFLA. Lavras-MG. 192p.
25. Santos G.J.D., 1998. Contribuição ao estudo dos solos lateríticos granulares como camada de pavimento. Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 350p.
26. Schreiner S., 2009. Clima e altitude em cidades tropicais - O exemplo de Chapada dos Guimarães e uma comparação com Cuiabá-MT. Dissertação de Mestrado em Geografia, UFMT. 116p.

27. SEPLAN, 2011. Atlas de Mato Grosso: Abordagem Socioeconômico-Ecológica. Entrelinhas. Cuiabá-MT.
28. Silva G.M., 2012. *Síntese e Caracterização de  $ZrO_2-BaO$  e  $ZrO_2-Y_2O_3-BaO$  Nanoestruturados*. Dissertação de Mestrado em Física. UFMT, Cuiabá-MT. 175p.
29. Teixeira W., Toledo M.C.M., Fairch T.R., Taioli F., 2001. *Decifrando a Terra*. Rio de Janeiro. Oficina de Textos, 580 p.
30. Vieira J. H.T., Moraes J.M., Schobbenhaus C., 2011. *Projeto Geoparques Chapada dos Guimarães-MT*. CPRM, Goiânia-GO.

Tabela 1 – Composição química determinada por EDX, em porcentagem de massa, dos materiais de cobertura, laterítico e subjacente em três diferentes pontos de coleta no Planalto e Chapada dos Guimarães – MT.

Amostras	Composição Química (.wt.%)																	
	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	CuO	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	ZnO	MnO	SrO	MgO	BaO
<b>P2A</b>	36,0	35,9	26,7	1,4	0,27	0,12	0,05	0,06	0,02	0,02	0,01	-	-	0,02	0,05	-	-	-
<b>P2B</b>	45,3	25,4	28,0	1,4	0,26	0,09	-	-	0,03	0,01	0,01	-	-	0,02	0,04	0,01	-	-
<b>P2C</b>	26,7	57,8	14,2	1,3	0,09	0,09	-	0,04	0,03	0,02	0,01	-	-	0,01	0,06	-	-	-
<b>P3A</b>	38,2	14,4	45,1	2,3	0,15	0,05	0,04	0,09	0,02	0,01	0,01	0,04	-	-	0,02	0,01	1,1	-
<b>P3B</b>	27,5	39,2	32,5	0,8	0,17	0,14	-	0,04	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-	1,3
<b>P3C</b>	57,4	7,0	34,5	1,1	0,61	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	-	-	0,01	-	0,02	-	-
<b>P3D</b>	58,7	5,5	34,7	1,1	0,58	0,02	0,00	-	0,01	0,01	0,01	-	-	0,01	-	-	-	-
<b>P4A</b>	44,5	26,2	28,0	1,2	0,28	0,06	0,03	0,06	0,02	0,01	0,01	-	-	0,01	0,03	-	-	-
<b>P4B</b>	36,5	40,8	21,3	1,3	0,33	0,07	0,10	0,06	0,03	0,02	0,01	0,02	-	0,01	0,04	-	-	-
<b>P4C</b>	41,5	34,0	24,6	0,9	0,39	0,09	0,08	0,03	0,02	0,02	0,01	-	0,02	0,01	0,07	-	0,2	-
<b>P4D</b>	54,8	11,3	32,6	1,3	0,55	0,04	0,04	0,07	0,01	0,01	0,01	-	-	0,01	0,01	0,01	0,6	-
<b>P4E</b>	57,8	9,1	31,9	1,2	0,71	0,05	0,09	0,09	0,01	0,01	0,00	-	-	0,01	0,04	0,01	-	0,1

Tabela 2 – Tamanho médio do cristalito (nm), determinado por XRD.

Amostras	Goethita	Gibbsite	Caulinita
<b>P2A</b>	16	48	26
<b>P2B</b>	21	35	24
<b>P2C</b>	19	-	26
<b>P3A</b>	9	35	21
<b>P3B</b>	17	42	21
<b>P3C</b>	13	40	22
<b>P3D</b>	28	-	21
<b>P4A</b>	16	40	21
<b>P4B</b>	15	74	22
<b>P4C</b>	18	41	22
<b>P4D</b>	27	48	22
<b>P4E</b>	26	-	24

Tabela 3 – Parâmetros obtidos por espectroscopia Mössbauer para as amostras dos pontos P2, P3 e P4 (IS: deslocamento isomérico; QS: desdobramento quadrupolar; B<sub>hf</sub>: campo hiperfino; e A.R.: área relativa em porcentagem molar).

Amostra	Fase	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B <sub>hf</sub> (T)	A.R. (%)
<b>P2A</b>	Goethita	0,37	-0,30	33,0	61,4
	Hematita	0,37	-0,22	50,4	21,1
	Fe3+	0,36	0,55	-	17,6
<b>P2B</b>	Goethita	0,37	-0,27	34,0	83,6
	Hematita	0,35	-0,23	50,0	3,1
	Fe3+	0,36	0,55	-	13,3
<b>P2C</b>	Goethita	0,37	-0,27	33,0	94,3
	Hematita	0,35	-0,15	50,0	2,0
	Fe3+	0,38	0,53	-	3,7
<b>P3A</b>	Goethita	-	-	-	-
	Hematita	0,38	-0,22	50,6	9,9
	Fe3+	0,36	0,58	-	90,2
<b>P3B</b>	Goethita	0,37	-0,26	32,0	83,0
	Hematita	0,40	-0,22	50,3	9,0
	Fe3+	0,36	0,56	-	8,0
<b>P3C</b>	Goethita	-	-	-	-
	Hematita	0,38	-0,22	50,8	63,5
	Fe3+	0,36	0,58	-	36,5
<b>P3D</b>	Goethita	0,37	-0,26	33,3	71,6
	Hematita	-	-	-	-
	Fe3+	0,35	0,52	-	28,4
<b>P4A</b>	Goethita	0,24	0,00	32,4	80,0
	Hematita	0,31	-0,15	50,3	20,0
	Fe3+	-	-	-	-
<b>P4B</b>	Goethita	0,34	-0,31	29,0	56,1
	Hematita	0,38	-0,23	50,5	34,4
	Fe3+	0,36	0,54	-	9,5
<b>P4C</b>	Goethita	0,38	-0,27	31,0	74,3
	Hematita	0,38	-0,22	50,2	17,0

	Fe3+	0,36	0,56	-	8,7
<b>P4D</b>	Goethita	0,37	-0,28	31,0	90,0
	Hematita	-	-	-	-
	Fe3+	0,35	0,59	-	10,0

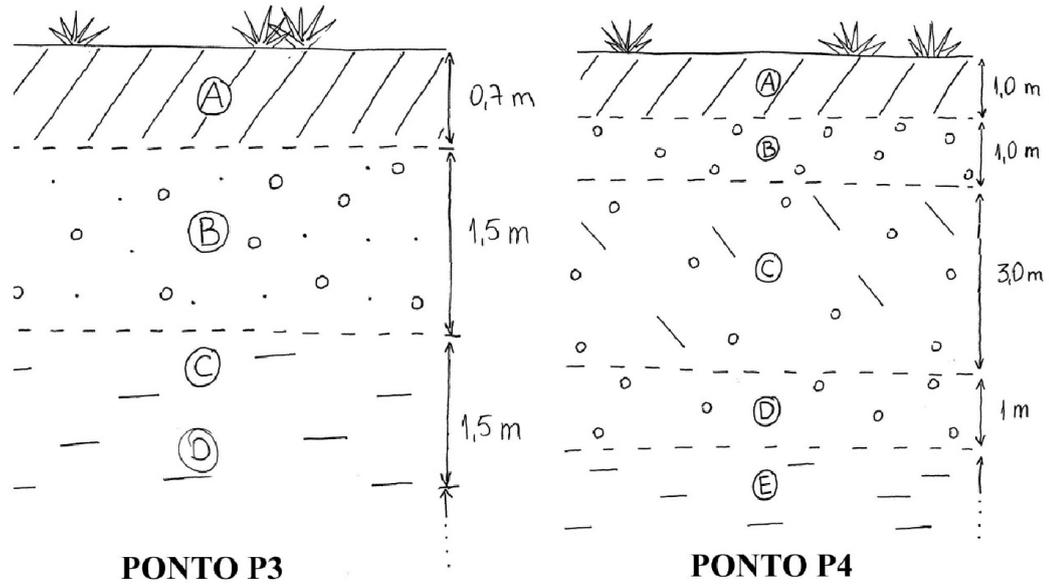


Figura 1 – Representação esquemática dos perfis lateríticos de cada ponto de coleta e os respectivos níveis de onde foram retiradas as amostras.

Fonte: Informações obtidas in loco durante os trabalhos de campo.

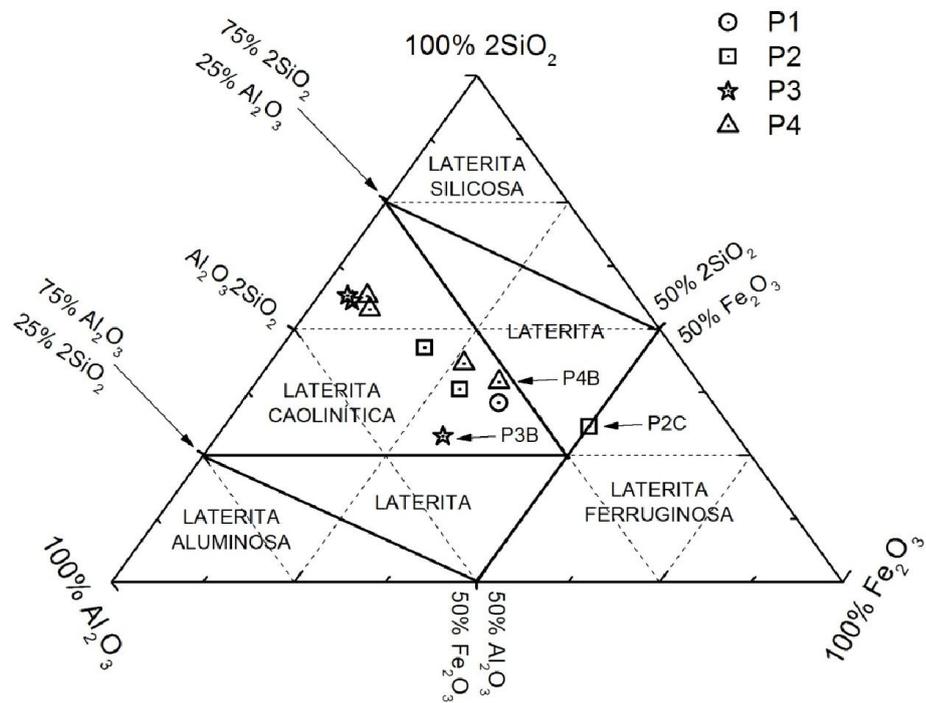


Figura 2 – Diagrama trielementar dos conteúdos molares de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub> das amostras, baseado no Diagrama de Schellmann (1982) *apud* Melfi (1994).

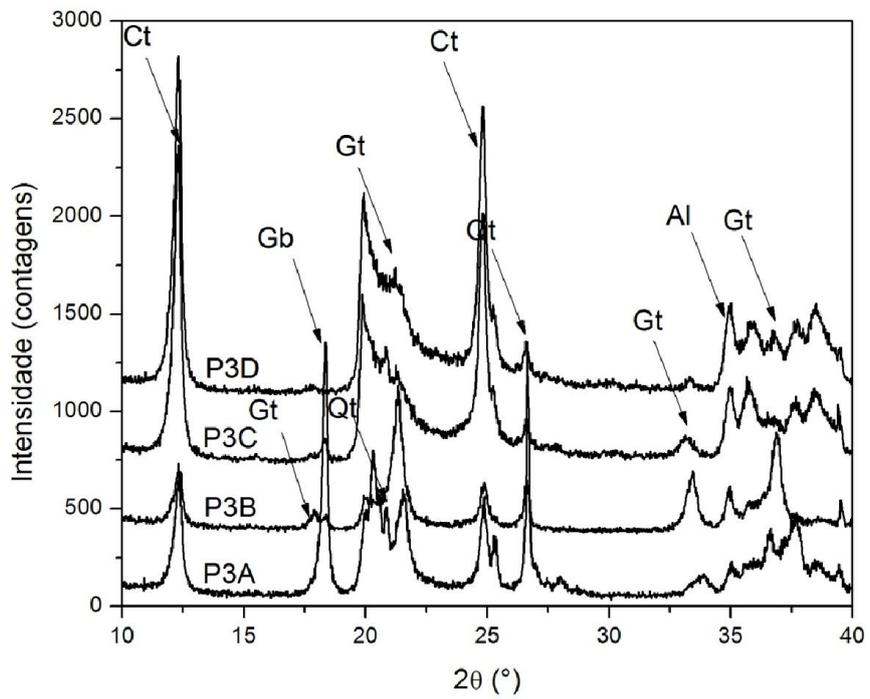


Figura 3 – Difratoformas das amostras coletadas no ponto P3 (Ct – caulinita; Gt – goethita; Gb – gibbsita; Qt – quartzo; Al – alumina).

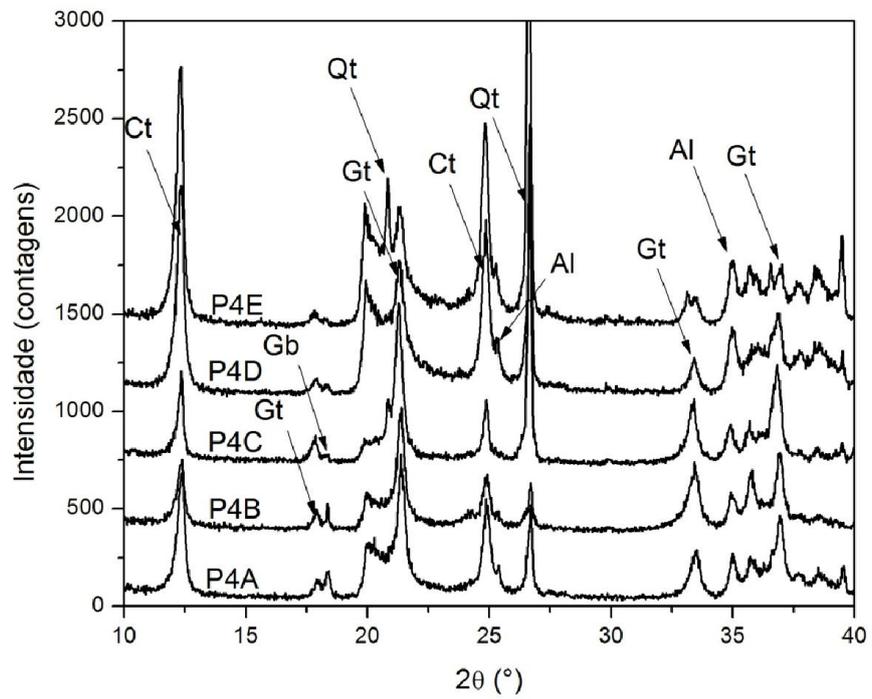


Figura 4 – Difratoqramas das amostras coletadas no ponto P4 (Ct – caulinita; Gt – goethita; Gb – gibbsita; Qt – quartzo; Al – alumina).

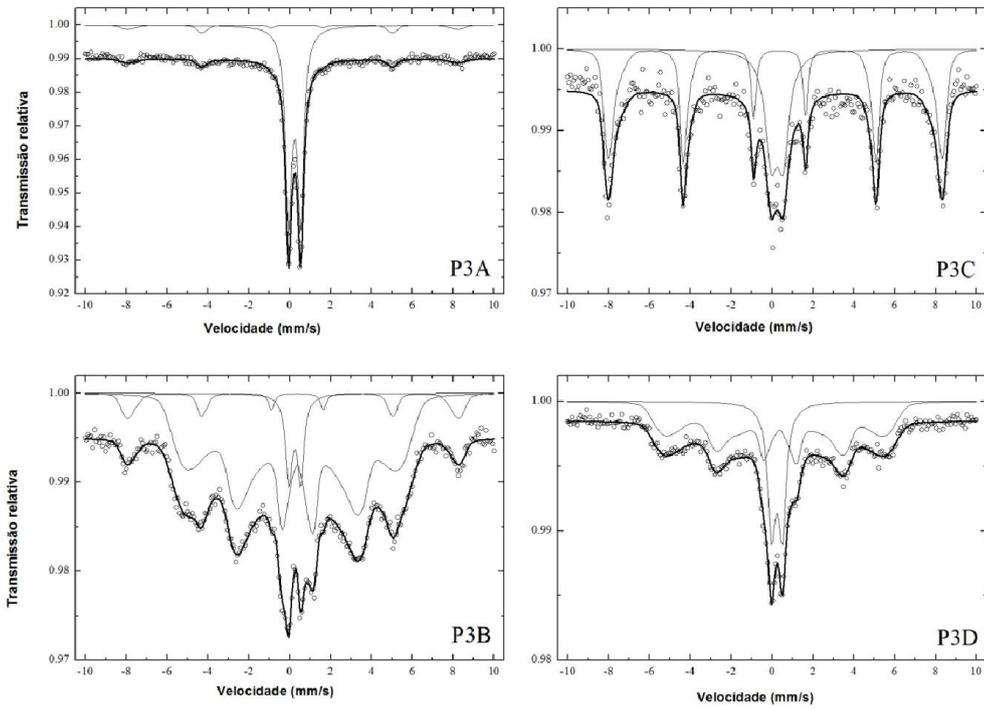


Figura 5 – Espectros Mössbauer das amostras do ponto P3.

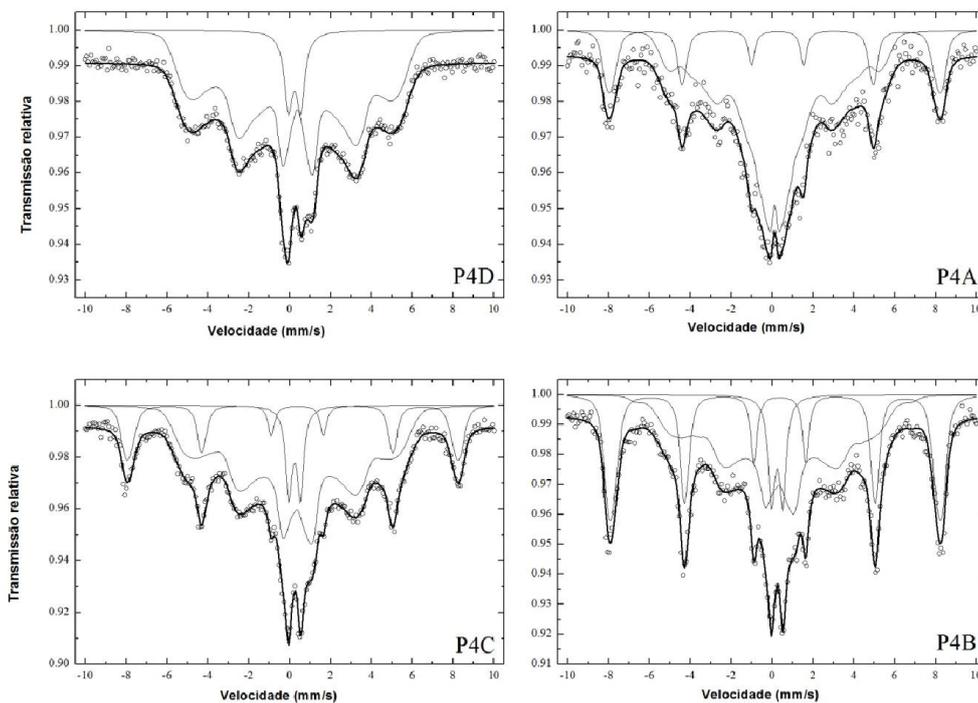


Figura 6 – Espectros Mössbauer das amostras do ponto P4.