

SEÇÃO II - QUÍMICA E MINERALOGIA DO SOLO

SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA DO HORIZONTE B DE SOLOS DO ESTADO DO PARANÁ⁽¹⁾

Alceu Rodrigues da Silva⁽²⁾, Ivan Granemann de Souza Junior⁽³⁾ &
Antonio Carlos Saraiva da Costa⁽⁴⁾

RESUMO

Os minerais ferrimagnéticos maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e magnetita (Fe_3O_4) possuem alta relação com a disponibilidade de cátions metálicos e com a capacidade do solo em adsorver ânions como o fosfato. Uma percentagem expressiva dos solos brasileiros apresenta magnetização espontânea. No Estado do Paraná essa área corresponde a aproximadamente 50 %. A determinação da suscetibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) é o método mais simples de identificar a presença e quantificar esses minerais nos solos. A χ_{BF} é uma técnica rápida, barata, não destrutiva e de boa reprodutibilidade, que pode ser utilizada como critério nos estudos pedogenéticos em que os minerais ferrimagnéticos estão presentes. O objetivo deste trabalho foi verificar a influência do material de origem nos valores de χ_{BF} da terra fina seca ao ar (TFSA) de amostras do horizonte B de solos do Paraná. As amostras foram coletadas em todo o Estado, num total de 45 pontos. Na TFSA foram determinados os valores de χ_{BF} e da porcentagem da frequência dependente da suscetibilidade magnética (χ_{FD}). Os valores de suscetibilidade magnética dos solos formados sobre rochas eruptivas básicas foram significativamente maiores (1.000 a $7.800 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$) que os encontrados em solos formados sobre rochas metamórficas e sedimentares (menores do que $500 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$), demonstrando a influência do material de origem na presença de minerais ferrimagnéticos. Os valores de χ_{FD} indicaram a presença de partículas superparamagnéticas (maghemita) na maioria dos solos paranaenses.

Termos de indexação: maghemita, magnetita, magnetismo mineral, DRX.

⁽¹⁾ Recebido para publicação em fevereiro de 2009 e aprovado em novembro de 2009.

⁽²⁾ Graduando em Agronomia, Universidade Estadual de Maringá – DAG/UEM. Av. Colombo 5790, CEP 87020-900 Maringá (PR).
E-mail: ars10@pop.com.br

⁽³⁾ Doutor, DAG/UEM. E-mail: ivangsjunior@gmail.com

⁽⁴⁾ Professor Associado, DAG/UEM. Bolsista do CNPq. E-mail: antoniocscosta@gmail.com

SUMMARY: MAGNETIC SUSCEPTIBILITY OF B HORIZON OF SOILS IN THE STATE OF PARANÁ

The ferrimagnetic minerals maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and magnetite (Fe_3O_4) are closely related with metal availability and P adsorption capacity. Magnetization is spontaneous in a significant percentage of Brazilian soils. In the State of Paraná (Brazil) this area represents up to 50 %. The determination of the mass-specific magnetic susceptibility (χ_{BF}) is the simplest method of identification and quantification of ferrimagnetic minerals in soils. The χ_{LF} is a quick, cheap, non-destructive technique, with satisfactory reproducibility, and can be used as a criterion in pedogenetic studies involving ferrimagnetic minerals. The aim of this paper was to verify the influence of parent rock material on χ_{LF} values of air-dried fine earth of B horizon of soil samples from Paraná. The samples were collected at 45 sites across the entire State to determine the χ_{LF} values and percentage of frequency-dependent magnetic susceptibility (χ_{FD}). The values of mass-specific magnetic susceptibility of soils formed from basic eruptive rocks were significantly higher ($1,000$ to $7,800 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$) than of those from sedimentary and metamorphic rocks (lower than $500 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$). The data show the strong influence of the parent rock material on the presence of ferrimagnetic minerals. The χ_{FD} values indicate the presence of superparamagnetic particles (maghemite) in the majority of the Paraná State soils.

Index terms: maghemite, magnetite, mineral magnetism, XRD.

INTRODUÇÃO

Os solos tropicais apresentam elevada concentração de óxidos de Fe magnéticos e não magnéticos (Resende et al., 1988). Nos minerais, o magnetismo é geralmente correlacionado com o teor de Fe em sua estrutura, uma vez que esse é o único elemento, entre os nove principais da crosta terrestre, que apresenta um momento magnético. Os minerais ferrimagnéticos mais importantes que ocorrem nos solos e sedimentos são a magnetita (Fe_3O_4) e a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Mullins, 1977; Maher, 1986; Jong et al., 2000; Grimley et al., 2004). A magnetita é um mineral primário comum em rochas magmáticas e metamórficas que, durante o processo de intemperismo, tende a acumular-se nas frações mais grosseiras de sedimentos e solos (Allan et al., 1988; Resende et al., 1988; Costa et al., 1999). Durante a pedogênese, por intemperismo físico e oxidação, a magnetita transforma-se em maghemita, sendo comum sua ocorrência na fração argila dos solos (Resende et al., 1988; Fontes & Weed, 1991); é encontrada comumente em solos desenvolvidos de rochas básicas, podendo contribuir com até 40 % dos óxidos de Fe (Costa et al., 1999). Esse mineral apresenta estrutura cristalina semelhante à da magnetita, sendo um polimorfo da hematita.

A utilização de medidas de suscetibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) pode representar uma importante prática em estudos do solo, uma vez que é uma técnica barata, segura, simples e rápida para determinar a presença, o teor de óxidos de Fe ferrimagnéticos nos solos e sedimentos, bem como sua evolução nos processos pedogenéticos (Costa et al.,

1999; Dearing, 1999; Lu et al., 2008). Assim, as medidas de suscetibilidade magnética podem ser utilizadas em várias áreas de estudos do solo, podendo auxiliar na compreensão dos processos de formação (Lu et al., 2008), influência das condições climáticas (Tite & Linington, 1975), influência do material de origem (Costa et al., 1999), acumulação de metais pesados (Bityukova et al., 1999), identificação de solos com problemas de drenagem (Grimley et al., 2004) e contaminação dos solos (Magiera et al., 2008).

Os valores de χ_{BF} dos solos são diretamente influenciados pelo teor total de Fe em seus minerais constituintes. O material de origem exerce grande influência no teor de Fe dos solos (Motta et al., 2002). As rochas da litosfera são as principais fontes primárias significativas de quase todos os minerais magnéticos que ocorrem nos solos. Os processos de intemperismo que atuam na formação do solo transformam os compostos de Fe, refletindo os processos biogeoquímicos atuantes, bem como a mineralogia do material de origem (Oldfield, 1991). No caso do basalto, o elevado teor de Fe deve-se à presença dos minerais ferrimagnesianos e magnetita.

Entre os principais fatores que influenciam os valores de suscetibilidade magnética de um mineral encontram-se o tamanho das partículas e a substituição isomórfica dos óxidos de Fe ferrimagnéticos (Batista et al., 2008; Costa et al., 2008). Partículas pequenas ($< 1 \mu\text{m}$) apresentam apenas um domínio magnético e são denominadas partículas ferrimagnéticas superparamagnéticas como é o caso da maghemita presente na fração argila dos solos (Costa et al., 1999). Já as partículas maiores, como a magnetita, podem apresentar zonas múltiplas de magnetização, isto é,

possuem multidomínios magnéticos (Dearing, 1999), sendo chamadas de partículas ferrimagnéticas de multidomínios. A χ_{BF} do mineral diminui com a substituição isomórfica do Fe na estrutura cristalina por um elemento químico diamagnético (Batista et al., 2008).

Além da magnetita e da maghemita, os dois outros oxi-hidróxidos de Fe amplamente encontrados nos solos brasileiros são a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), minerais que apresentam comportamento magnético antiferromagnético, o que resulta em solos com reduzidos ou nulos valores de χ_{BF} (Dearing, 1999).

A presença de partículas ferrimagnéticas superparamagnéticas (SP) ou de multidomínios (MD) pode ser verificada pela frequência dependente da suscetibilidade magnética (χ_{FD}), obtida pela medida em diferentes frequências do campo magnético externo (Maher, 1998). A diferença encontrada nas amostras quando submetidas a campos magnéticos fraco/forte fornece uma estimativa da contribuição das partículas superparamagnéticas e, ou, de multidomínios presentes no solo (Dearing, 1999). O valor de χ_{FD} das partículas pequenas superparamagnéticas é grande, enquanto partículas grosseiras de multidomínios apresentam valores pequenos ou zero (Oldfield, 1991; Grimley et al., 2004).

A principal técnica empregada na identificação de fases cristalinas é a difração de raios X (DRX) (Whitting & Alardice, 1986), que também é utilizada na identificação e caracterização de minerais ferrimagnéticos. Dessa forma, a associação das

técnicas de difração de raios X e medidas de suscetibilidade magnética por unidade de massa permite comprovar e quantificar a presença de minerais ferrimagnéticos no solo (Costa et al., 1999, 2008). Portanto, o objetivo deste trabalho foi verificar a influência do material de origem nos valores de χ_{BF} e da χ_{FD} na TFSA de amostras do horizonte B de solos do Paraná.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas e georreferenciadas 45 amostras do horizonte B de solos do Estado do Paraná (Figura 1). O Estado situa-se entre as coordenadas geográficas $22^\circ 30' 58''$ a $26^\circ 43' 00''$ de latitude sul e $48^\circ 05' 37''$ a $54^\circ 37' 08''$ de longitude oeste. Está localizado predominantemente na região de clima subtropical, com pequena parte, mais ao norte do Estado, na região de clima tropical. As temperaturas médias anuais variam entre 18 e 20°C , com chuvas regulares ao longo do ano, apresentando precipitações pluviais médias anuais de 1.350 a 2.000 mm (Camargo, 2001). Para evitar contaminações e alterações das condições naturais dos solos promovidas pelas atividades antropomórficas (adubação, calagem, deposição de resíduos, fogo, etc.), foram coletadas amostras do horizonte diagnóstico (horizonte B) dos principais solos agrícolas do Estado, como Latossolos, Argissolos, Nitossolos, Cambissolos e Chernossolos (Embrapa, 2006).

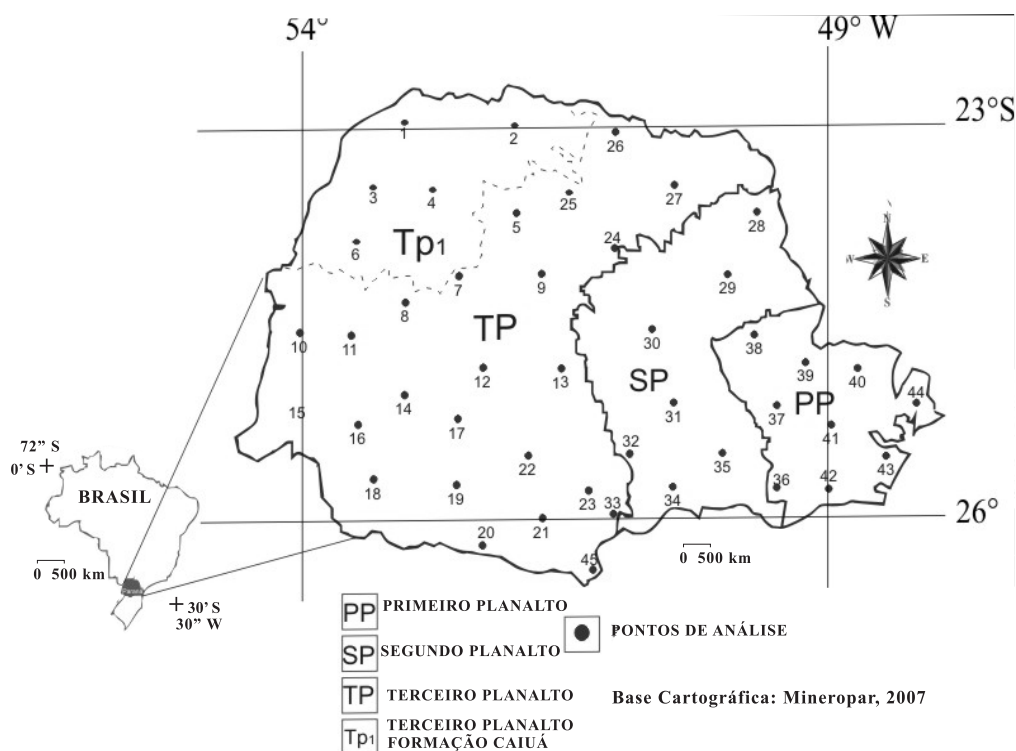


Figura 1. Localização da área de estudo e dos pontos de coleta das amostras.

As amostras foram secas ao ar e passadas em peneiras de 2 mm, para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). Posteriormente, determinou-se a massa (m) de 10 cm³ da TFSA, colocada em frascos de polietileno de 20 cm³. A suscetibilidade magnética volumétrica (κ_{BF}) e alta frequência (κ_{AF}), utilizando-se um sistema Bartington MS2 (Bartington Instruments LTD, Oxford, England) acoplado a um sensor MS2B. A suscetibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) foi calculada a partir da suscetibilidade volumétrica, pela equação: $\chi_{BF} = (10 \times \kappa_{BF})/m$, e a percentagem de frequência dependente da suscetibilidade magnética (χ_{FD}), pela equação (Dearing, 1999): $\chi_{FD} = 100 \times [(\chi_{BF} \cdot \chi_{AF})/\chi_{BF}]$.

Os mapas das classes de χ_{BF} e χ_{FD} da TFSA foram gerados por meio de isolinhas no programa Surfer 8.0, utilizando o processo de krigagem para interpolação dos dados, por ser o método que melhor representou os resultados (Golden, 2002).

Nas amostras de TFSA, determinou-se, por espectrofotometria de absorção atômica-EAA, o teor de Fe após ataque sulfúrico (Fes), conforme método descrito pela Embrapa (1997).

Amostras da TFSA foram analisadas na forma de pó num equipamento Shimadzu XRD-6000. Os difratogramas foram obtidos entre 10 e 75 °2 θ , em intervalos de 0,02 °2 θ por 0,6 s, utilizando radiação de CuK α e filtro de Ni. A identificação das espécies minerais nas amostras foi efetuada a partir dos difratogramas de raios X (DRXs), segundo a posição e intensidade dos planos de difração (Whitting & Alardice, 1986; Schwertmann & Taylor, 1989). Nos DRXs, estimaram-se, com base na área dos reflexos d₁₁₀, d₀₁₂ e d₂₂₀, os teores de goethita, hematita e maghemita + magnetita nas amostras, respectivamente. Assim o teor de maghemita + magnetita em cada amostra foi calculado pela equação: % Mh + Mt = [(3,5 x AMh + AMt)/(3,5 x AHm + AGt + 3,5 x AMh + AMt)] x 100], em que AMh, AMt, AHm e AGt são os valores da área da maghemita, magnetita, hematita e goethita, respectivamente, obtidos no difratograma de raios X (Costa et al., 1999).

A escolha desses planos de difração dos óxidos de Fe ocorreu em razão de serem reflexos que ocorrem isoladamente nos difratogramas, permitindo dessa forma maior confiabilidade na identificação deles, apesar de não serem os planos de maior intensidade para a hematita e maghemita + magnetita.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de χ_{BF} refletiram as características dos diferentes materiais de origem dos solos (Lu, 2000) e apresentaram correlação com o teor de Fe após ataque sulfúrico (Fes) e o material de origem dos solos. Os

resultados foram semelhantes aos encontrados por Hanesch et al. (2007) em trabalho desenvolvido com solos da Áustria.

Todas as amostras oriundas do primeiro e do segundo planalto e da formação Caiuá, no terceiro planalto, apresentaram valores de χ_{BF} inferiores a 500 x 10⁻⁸ m³ kg⁻¹, representando 55 % das amostras analisadas. A maior parte das amostras formadas a partir de rochas ígneas básicas mostrou valores de χ_{BF} entre 1.000 e 7.790 x 10⁻⁸ m³ kg⁻¹ (Figura 2).

Duas amostras coletadas no litoral apresentaram baixa χ_{BF} , com valores de 17 e 71 x 10⁻⁸ m³ kg⁻¹ para os pontos 43 e 44 (Figura 1), respectivamente. A geologia dessa região é formada principalmente por plagioclásio-gnaisses do Arqueano e de granitos intrusivos do Neo-Pré-Cambriano, além de rochas algonquianas, como quartzitos, filitos e calcários (Maack, 1981). O material de origem desses solos são sedimentos inconsolidados derivados de materiais com baixo teor de Fe, que não proporcionam condições para a formação de minerais ferrimagnéticos (Schwertmann & Taylor, 1989).

Os valores de χ_{BF} das amostras dos solos formados no primeiro planalto foram os mais baixos do Estado, com valor médio de 75 x 10⁻⁸ m³ kg⁻¹ (Figura 2). Nessa região predominam rochas como gnaisses, granitos, filitos, dolomitos, mármore e quartzitos. São rochas que também possuem em sua constituição baixos teores de Fe e que, conseqüentemente, durante o processo de intemperismo formam solos com reduzida presença de óxidos desse elemento. Assim, os baixos valores de χ_{BF} encontrados nesse planalto mostram a baixa concentração de minerais ferrimagnéticos.

Os valores de χ_{BF} de 140 e 247 x 10⁻⁸ m³ kg⁻¹ dos pontos 37 e 38, respectivamente, foram maiores que os da média do primeiro planalto. Esse fato ocorre em razão de esses pontos localizarem-se sobre uma área de magmatismo ácido de formação de escudo do Proterozoico Superior, a qual recobre parte da região

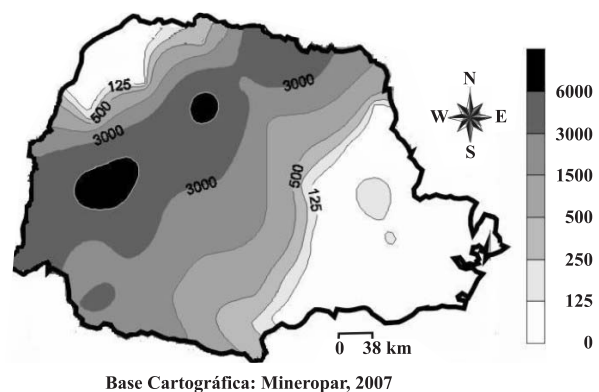


Figura 2. Mapa das sete classes de valores de suscetibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) (10⁻⁸ m³ kg⁻¹) propostas para o Estado do Paraná.

Quadro 1. Percentagem das amostras com valores de suscetibilidade magnética (χ_{BF}) e de frequência dependente (χ_{FD}) da suscetibilidade magnética por unidade de massa para o Estado do Paraná e suas subdivisões geomorfológicas

Amplitude de variação	Local de coleta	PP	SP	TP	TP1
χ_{BF}					
0- 125	38	16	13		9
125- 250	10	4	2	2	2
250- 500	7			7	
500- 1500	4			4	
1500-3000	18			18	
3000-6000	16			16	
> 6000	7			7	
χ_{FD}					
0 -2	9	7		2	
2-10	47	11	7	29	
10-14	37	2	4	20	11
> 14	7		4	3	

PP: Primeiro Planalto; SP: Segundo Planalto; TP: Terceiro Planalto; TP1: Terceiro Planalto. Formação Caiuá.

norooeste do primeiro planalto, contribuindo para formação de minerais ferrimagnéticos.

No segundo planalto ocorre predomínio da formação geológica dos terrenos sedimentares antigos da era Paleozoica, intensamente erodidos, com presença predominante de rochas como arenitos e folhelhos. São rochas pouco consolidadas, constituídas principalmente de quartzo e feldspatos, que, assim como as graníticas do primeiro planalto, formam solos com baixos valores de χ_{BF} , devido à baixa presença de Fe no material de origem. Ao contrário dos solos originados de basalto, os originados de arenito apresentam os menores teores de Fe (Motta et al., 2002). Os valores de χ_{BF} variaram entre 16 e $203 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$. Este último valor é relativamente maior que a média desse planalto e refere-se a um ponto de amostragem de solo formado sobre uma mancha de rochas magmáticas na região central do planalto, mostrando a ocorrência de fragmentos líticos com presença de minerais ferrimagnéticos. Os demais valores foram baixos e mostram que os materiais litológicos desses terrenos sedimentares originam baixo conteúdo inicial de minerais ferrimagnéticos (Lu, 2000). Os resultados de χ_{BF} em solos derivados de rochas sedimentares são semelhantes aos apresentados por Hanesch et al. (2007).

Já os valores de c_{BF} obtidos sobre os solos do terceiro planalto foram os mais altos do Estado, variando entre 225 e $7.790 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$. Nessa região são encontrados solos formados a partir do produto do intemperismo dos grandes derrames de lavas básicas do vulcanismo gondwânico do Pós-Triássico até o Cretáceo, pertencente à formação Serra Geral (Mineropar, 2001), com formação de rochas ígneas, como basalto e diabásio. Esses materiais possuem elevado teor de Fe em sua constituição, que durante o

processo de intemperismo formam solos ricos em óxi-hidróxidos de Fe. Além disso, essas rochas apresentam elevada concentração de magnetita primária, que se relaciona com os altos valores de χ_{BF} desses solos (Lu, 2000).

Trabalhos de Resende et al. (1988), Costa et al. (1999), Lu (2000) e Lu et al. (2008) indicaram resultados semelhantes, em que os valores de suscetibilidade magnética dos solos formados sobre basalto foram maiores em comparação com outros formados sobre outras rochas. Dessa forma, os valores de χ_{BF} encontrados em solos formados a partir de rochas basálticas podem ser claramente diferenciados dos solos oriundos de outros grupos de rochas.

Os altos valores de χ_{BF} encontrados nos solos derivados de rochas ígneas basálticas podem também ser decorrentes da formação de maghemita pedogênica. Durante o processo de intemperismo, os altos teores de Fe nesses materiais devem ter levado à formação de minerais ferrimagnéticos, seja por meio da queima, oxidação da magnetita, transformação da ferrihidrita para maghemita, desidratação da lepidrocrocita ou via ciclo de oxirredução ocorrido em condições pedogênicas normais (Mullins, 1977; Torrent et al., 2006; Lu et al., 2008), uma vez que a região apresenta condições favoráveis a esses processos, com altas temperaturas e precipitações pluviais (Lu, 2000).

Nos pontos 21, 23, 32 e 45 (Figura 1) ocorrem as menores proporções de minerais ferrimagnéticos em relação aos demais pontos do terceiro planalto, com valores de χ_{BF} de 225, 466, 324 e $466 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, respectivamente. Os locais amostrados pertencem à região sudeste do terceiro planalto, onde se observam rochas intermediárias/ácidas, com menor concentração de minerais ferrimagnéticos (Costa et al., 1999). A amplitude de valores de χ_{BF} encontrados nos demais pontos deste planalto pode estar relacionada com processos de formação de maghemita pedogênica, de acordo com características edafoclimáticas de cada região, podendo, em certos locais, ocorrer maior concentração desse mineral, uma vez que as características climáticas refletem-se nas propriedades magnéticas dos solos (Maher et al., 2003).

Ainda, no terceiro planalto ocorre a formação de depósitos de arenito da formação Caiuá na região noroeste. Esta região corresponde a uma área de aproximadamente 70.000 km^2 , e há várias interpretações para explicar o ambiente deposicional, que, de acordo com Fernandes (1992), pode ser oriundo de depósito aquoso, deltaico, fluvial, eólico e misto. Segundo Gasparetto & Souza (2003), o arenito Caiuá apresenta constituição com predomínio de quartzo, que varia de 75 a 90 % do total da rocha; secundariamente, aparecem os feldspatos, microclínio e plagioclásio, com teores compreendidos entre 5 e 10 %. Dessa forma, o grande predomínio de materiais constituintes com baixo teor de Fe explica os baixos valores de χ_{BF} dessas amostras, que variaram entre 91 e $219 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, semelhantes aos encontrados nas amostras

do segundo planalto. Contudo, apesar dos baixos valores de χ_{BF} , os resultados sugerem a presença de minerais ferrimagnéticos nesta região, possivelmente de fragmentos líticos oriundos de basalto alterado.

Os teores de Fe obtidos da digestão sulfúrica (Fes) apresentaram elevada correlação com os valores de χ_{BF} , e o modelo exponencial de regressão foi o que melhor mostrou essa relação (Figura 3).

Todos os solos com teores de Fes menores que 40 g kg^{-1} apresentaram valores de χ_{BF} muito baixos, inferiores a $219 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$. Já nos solos derivados de rochas magmáticas com teores de Fes acima de 100 g kg^{-1} , os valores de χ_{BF} foram maiores que $1.000 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, exceto para duas amostras, as quais apresentaram teores de Fes de 160 e 180 g kg^{-1} e valores de χ_{BF} de 466 e $413 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, respectivamente (Figura 3). Esses valores reduzidos de χ_{BF} provavelmente estão relacionados ao fato de que esses solos são formados sobre manchas de rochas magmáticas ácidas, que apresentam menor teor de Fe e de magnetita (Costa et al., 1999). Valores reduzidos de χ_{BF} também ocorreram em um ponto do segundo planalto e outro do primeiro planalto, com teores de Fes de 110 e 130 g kg^{-1} e valores de χ_{BF} de 203 e $71 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, respectivamente. Nesse caso, os elevados valores de Fes e baixos de χ_{BF} dessas amostras devem-se à presença de outros óxidos de Fe que não possuem comportamento ferrimagnético, como a hematita e goethita (Dearing, 1999; Fontes et al., 2000).

A medida dos valores de percentagem da frequência dependente da suscetibilidade magnética (χ_{FD}) é importante em trabalhos com minerais ferrimagnéticos, pois reflete a proporção de maghemita e magnetita na amostra, contribuindo para entendimento dos processos pedogenéticos e das condições edafoclimáticas atuantes sobre os solos analisados. De acordo com Dearing (1999), amostras com $\chi_{FD} < 2\%$ indicam a presença predominante de minerais de grãos de multidomínios. Solos com valores de χ_{FD} intermediários, entre 2 e 10% , correspondem a uma mistura de partículas de multidomínios e domínios simples. Valores de χ_{FD}

entre 10 e 14% indicam predominância de partículas superparamagnéticas.

Observaram-se valores de χ_{FD} acima de 14% em apenas uma amostra do terceiro planalto (amostra 16). Esse valor não deve ser decorrente de erros, mas provavelmente do grande teor de partículas superparamagnéticas, comum em solos derivados de rochas magmáticas, visto que esse solo apresentou elevado valor de χ_{BF} ($1.632 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$). Já duas amostras localizadas no litoral (amostras 43 e 44) apresentaram valores próximos a zero de χ_{FD} , possivelmente devido à existência de somente minerais ferrimagnéticos com multidomínios, em pequena concentração.

Em todo o Estado ocorreram amostras com valores de χ_{FD} entre 2 e 10% e valores maiores que 10% (Quadro 1). Essas ocorrências indicam a presença de partículas superparamagnéticas (Figura 4), evidenciada pelos valores de χ_{BF} , independentemente do material de origem.

A dominância de valores de χ_{FD} maiores que 2% (Quadro 1) deve-se à presença generalizada de maghemita nas amostras analisadas, o que é decorrente do alto grau de intemperismo dos solos de todo o Paraná, com a sua formação pedogênica (Lu, 2000) por meio de ciclos de oxidação/redução, favorecidos por altas temperaturas e precipitações pluviais e, no caso dos solos derivados de rochas ígneas, pelo alto teor de Fe (Costa et al., 1999).

As amostras do primeiro e do segundo planalto apresentaram predominância de valores de χ_{FD} entre 2 e 10% , demonstrando mistura de minerais de multidomínios (MD) e domínio simples (SP), em decorrência provavelmente de solos derivados de materiais geológicos com baixo teor de Fe (Dearing, 1999). Os altos valores de χ_{FD} dos solos do terceiro planalto indicam a mistura de partículas SP e MD decorrentes da grande presença de magnetita primária em solos oriundos de rochas magmáticas (Maher, 1986). Nesse caso, os maiores valores de χ_{FD} indicam maiores intensidades de intemperismo da magnetita de domínios múltiplos, formando a maghemita

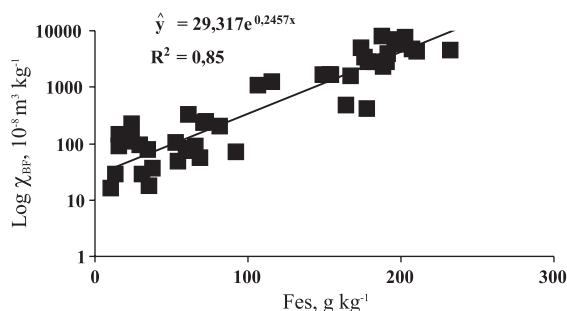
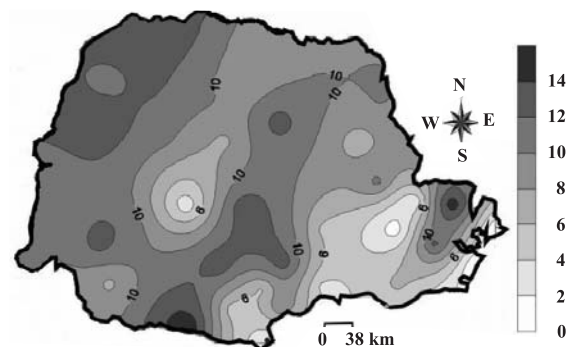


Figura 3. Valores de χ_{BF} em relação ao teor de ferro no extrato sulfúrico (Fes) das amostras analisadas.



Base Cartográfica: Mineropar, 2007

Figura 4. Mapa das oito classes de valores de χ_{FD} (%) propostas para o Estado do Paraná.

secundária superparamagnética ou de domínios magnéticos simples (Costa et al., 1999; Dearing, 1999).

Apenas três amostras do primeiro e uma do terceiro planalto mostraram valores de χ_{FD} menores que 2 % (Quadro 1), indicando a presença predominante de minerais multidomínios. Esses minerais, isoladamente, são de ocorrência comum em solos formados sobre rochas magmáticas ácidas e metamórficas, pobres em Fe, e, portanto, em minerais ferrimagnéticos (Mullins, 1977).

As percentagens de minerais ferrimagnéticos (maghemita e ou magnetita) obtidas por meio da análise dos difratogramas de raios X (DRX) indicaram estreita correlação com os resultados obtidos pelas medidas de χ_{BF} (Figura 5a), sendo as maiores proporções desses minerais encontradas nos solos derivados de materiais de origem ricos em Fe, como o basalto (Costa et al., 1999). No entanto, decompondo essa correlação somente para as amostras com baixo χ_{BF} , o DRX apresentou-se como técnica menos sensível para constatação da presença de magnetita e maghemita, em relação a χ_{BF} (Costa et al., 1999). Amostras com valores de χ_{BF} inferiores a $400 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ não apresentaram planos de difração de raios X (Figura 5b) para os minerais ferrimagnéticos estudados (maghemita e, ou, magnetita). Assim, pode-se considerar que medidas de χ_{BF} são muito mais sensíveis à detecção destes minerais do que a técnica de DRX, visto que teores de minerais abaixo de 5 % numa amostra dificilmente são detectados por esta técnica. Considerando o modelo linear de regressão dos dados de χ_{BF} com a percentagem de minerais ferrimagnéticos (Figura 5a), verifica-se que a presença de 5 % destes

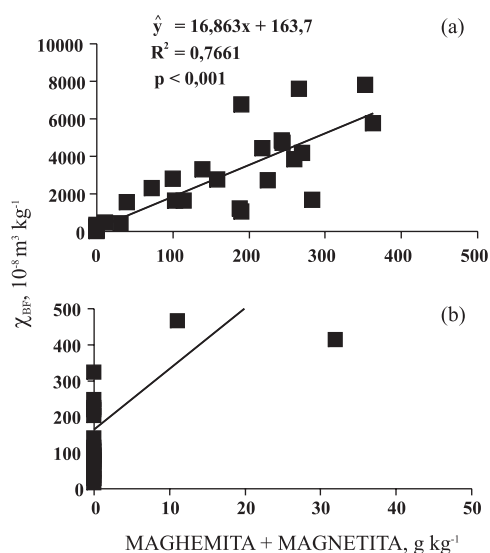


Figura 5. Valores de suscetibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) em relação ao teor de maghemita + magnetita quantificado por difração de raios X. A: todas as amostras; B: amostras com menos de 50 g kg^{-1} de minerais ferrimagnéticos.

minerais já resultaria numa contagem acima de $1.000 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$.

É difícil diferenciar magnetita e maghemita a partir dos difratogramas de raios X, porque esses minerais apresentam estrutura cristalina similar, com seus reflexos ocorrendo muito próximos (Fontes et al., 2000). A substituição isomórfica e o tamanho reduzido dos cristalitos, na fração argila, dificultam ainda mais essa identificação, por deslocarem os reflexos e torná-los mais largos (Batista et al., 2008; Costa et al., 2008). A relação do teor de maghemita + magnetita apresentou correlação linear com os valores de χ_{BF} (Figura 5a). Nos solos formados a partir de rochas sedimentares arenosas, do primeiro e do segundo planalto, a difração de raios X nas diferentes frações do solo não detectou, em nenhuma amostra, a presença de minerais ferrimagnéticos, o que explica os baixos valores de χ_{BF} obtidos para esses solos. Nessas amostras encontraram-se também os menores teores de Fes.

Os difratogramas de algumas amostras do primeiro e do segundo planalto que apresentaram valores de Fes maiores que os da média indicaram a presença predominante de goethita – um mineral antiferromagnético que não contribui para o aumento da χ_{BF} (Dearing, 1999). Já nas amostras oriundas do terceiro planalto os minerais ferrimagnéticos foram detectados na maioria dos difratogramas; o maior teor desses minerais foi verificado na amostra 5, localizada no município de Ivatuba, na região norte do Estado (Figuras 2 e 6), com valor de χ_{BF} de $7.790 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$.

Nos solos derivados de basalto, somente nas amostras 21 e 32 não se detectou maghemita nos difratogramas. Essas amostras apresentaram os menores valores de χ_{BF} (inferiores a $500 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$) e estão associadas a amostras de solo com baixo teor de Fes (60 e 70 g kg^{-1} , respectivamente), em que o

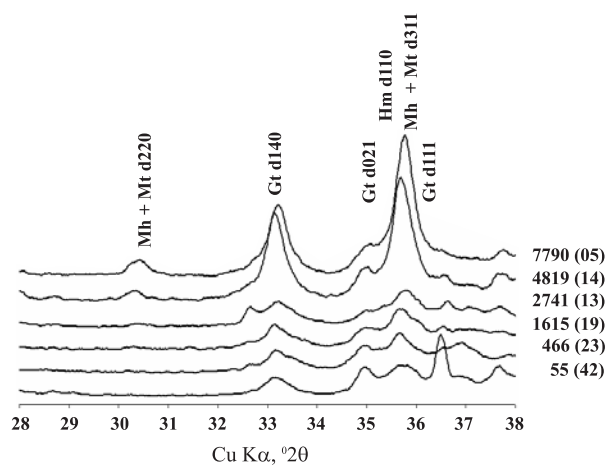


Figura 6. Difratograma de raios X de seis amostras (pontos de amostragem entre parênteses), com valores crescentes de χ_{BF} ($10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$) (Mh + Mt: maghemita + magnetita; Gt: goethita; Hm: hematita).

basalto foi retrabalhado por sedimentos arenosos (Mineropar, 2001). Os difratogramas indicaram ainda grande teor de hematita e goethita na maioria das amostras derivadas de rochas ígneas, com predomínio de hematita (Lu et al., 2008) – mineral responsável pela coloração avermelhada característica desses solos.

CONCLUSÕES

1. Os valores de χ_{BF} apresentaram estreita relação com os teores de Fes e com os atributos mineralógicos dos diferentes materiais geológicos paranaenses.

2. Os maiores valores de χ_{BF} foram observados nos solos derivados de rochas ígneas básicas (1.000 a $7.800 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$), significativamente maiores que os encontrados nos solos formados sobre rochas sedimentares e metamórficas (menores do que $500 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$), indicando a influência do material de origem na presença de minerais ferrimagnéticos.

3. Os valores de χ_{FD} demonstraram a presença de partículas superparamagnéticas (maghemita e, ou, magnetita) na maioria dos solos analisados.

4. Medidas de χ_{BF} são mais sensíveis à detecção de minerais ferrimagnéticos, quando comparadas à DRX.

LITERATURA CITADA

- ALLAN, J.E.M.; COEY, J.M.D.; RESENDE, M. & FABRIS, J.D. Magnetic properties of iron-rich soils. *Phys. Chem. Miner.*, 13:470-475, 1988.
- BATISTA, M.A.; COSTA, A.C.S.; SOUZA JUNIOR, I.G. & BIGHAM, J.M. Crystallochemical characterization of synthetic Zn-substituted maghemite ($\gamma\text{-Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$). *R. Bras. Ci. Solo*, 32:561-568, 2008.
- BITYUKOVA, L.; SCHOLGER, R. & BIRKE, M. Magnetic susceptibility as indicator of environmental pollution of soils in Tallinn. *Phys. Chem. Earth A*, 24:829-835, 1999.
- CAMARGO, J.B. Geografia física, humana e econômica do Paraná. 3.ed. Maringá, Boaventura, 2001. 75p.
- COSTA, A.C.S.; BIGHAM, J.M.; RHOTON, F.E. & TRAINA, S.J. Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil. *Clays Clay Miner.*, 47:466-473, 1999.
- COSTA, A.C.S.; SOUZA JUNIOR, I.G.; BATISTA, M.A.; LOPES, D.A.; DA SILVA, K.L.; BELLINI, J.V. & PAESANO JR., A. Synthesis and thermal transformations of zinc-substituted magnetites. *Hyperfine Inter.*, 176:107-111, 2008.
- DEARING, J. Environmental magnetic susceptibility: Using the Bartington MS2 System. 2.ed. Kenilworth, Chi Publishing, 1999. 54p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Manual de métodos e análises de solos. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2.ed. Rio de Janeiro, 2006. 306p.
- FERNANDES, L.A. A cobertura cretácea e supra basáltica no Paraná e Pontal do Paranapanema (SP): Os grupos Bauru e Caiuá. São Paulo, Universidade de São Paulo – Instituto de Geociências, 1992. 129p. (Tese de Mestrado)
- FONTES, M.P.F. & WEED, S.B. Iron oxides in Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. *Soil Sci. Soc. Am.*, 55:1143-1149, 1991.
- FONTES, M.P.F.; OLIVEIRA, T.S.; COSTA, L.M. & CAMPOS, A.A.G. Magnetic separation and evaluation of magnetization of Brazilian soils from different parent materials. *Geoderma*, 96:81-99, 2000.
- GASPARETTO, N.V.L. & SOUZA, M.L. Contexto geológico-geotécnico da formação Caiuá no terceiro planalto paranaense – PR. In: ENCONTRO GEOTÉCNICO DO TERCEIRO PLANALTO PARANAENSE, 1., Maringá, 2003. Anais. Maringá, ENGEOPAR, 2003. p.53-65.
- GOLDEN SOFTWARE INC. (Golden, Estados Unidos). Surfer for windows: Realese 8.0, contouring and 3D surface mapping for scientist's engineers user's guide. New York, 2002. 639p.
- GRIMLEY, D.A.; ARRUDA, N.K. & BRAMSTED, M.W. Using magnetic susceptibility to facilitate more rapid, reproducible and precise delineation of hydric soils in the midwestern USA. *Catena*, 58:183-213, 2004.
- HANESCH, M.; RANTITSCH, G.; HEMETSBERGER, S. & SCHOLGER, R. Lithological and pedological influences on the magnetic susceptibility of soil: Their consideration in magnetic pollution mapping. *Sci. Total. Environ.*, 382:351-363, 2007.
- JONG, E.; PENNOCK, D.J. & NESTOR, P.A. Magnetic susceptibility of soils in different slope positions in Saskatchewan. *Catena*, 40:291-305, 2000.
- LU, S.G. Lithological factors affecting magnetic susceptibility of subtropical soils, Zhejiang Province, China. *Catena*, 40:359-373, 2000.
- LU, S.G.; XUE, Q.F.; ZHU, L. & YU, J.Y. Mineral magnetic properties of weathering sequence of soils derived from basalt in Eastern China. *Catena*, 73:23-33, 2008.
- MAACK, R. Geografia física do Estado do Paraná. 2.ed. Rio de Janeiro, José Olympio, 1981. 450p.
- MAGIERA, T.; KAPICKA, A.; PETROVSKY, E.; STRZYSZCZ, Z.; FIALOVÁ, H. & RACHWA, M. Magnetic anomalies of forest soils in the upper Silesia–Northern Moravia region. *Environ. Poll.*, 156:618-627, 2008.
- MAHER, B.A. Characterization of soils by mineral magnetic measurements. *Phys. Earth Plan Inter.*, 42:76-92, 1986.

- MAHER, B.A. Magnetic properties of modern soils and Quaternary loessic Paleosols: Paleoclimatic implications. *Paleogeog., Paleoclimatol., Palaecol.*, 173:25-54, 1998.
- MAHER, B.A.; ALEKSEEV, A. & ALEKSEEVA, T. Magnetic mineralogy of soils across the Russian steppe: Climate dependence of pedogenic magnetite formation. *Paleogeog., Paleoclimatol., Palaecol.*, 201:321-341, 2003.
- MINEROPAR. Mapa Geológico do Estado do Paraná. Curitiba, Minerais do Paraná, 2001. Mapa escala 1:650.000.
- MOTTA, P.E.F.; CARVALHO FILHO, A.; KER, J.C.; PEREIRA, N.R.; CARVALHO JR, W. & BLANCANEAUX, P. Relações solo-superfície geomórfica e evolução da paisagem em uma área do Planalto Central Brasileiro. *Pesq. Agropec. Bras.*, 37:869-878, 2002.
- MULLINS, C.E. Magnetic susceptibility of the soil and its significance in soil science – a review. *J. Soil Sci.*, 28:223-246, 1977.
- OLDFIELD, F. Environmental magnetism – a personal perspective. *Quater. Sci. Rev.*, 10:73-85, 1991.
- RESENDE, M.; SANTANA, D.P. & REZENDE, S.B. Susceptibilidade magnética em Latossolos do Sudeste e do Sul do Brasil. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., Rio de Janeiro, 1988. Anais. Rio de Janeiro, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária-SNLCS/SBCS, 1988. p.233-258.
- SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Minerals in soil environments*. 2.ed. Madison, Soil Science Society America, 1989. p.379-438.
- TITE, M.S. & LININGTON, R.E. Effect of climate on the magnetic susceptibility of soils. *Nature*, 256:565-566, 1975.
- TORRENT, J.; BARRÓN, V. & LIU, Q.S. Magnetic enhancement is linked to and precedes hematite formation in aerobic soil. *Geophys. Res. Lett.*, 33:L02401, 2006.
- WHITTING, L.D. & ALLARDICE, W.R. X ray diffraction techniques. In: KLUTE, A., ed. *Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy, 1986. Part 1. p.331-362. (Agronomy Series, 9)