

MINERALOGIA DAS FRAÇÕES AREIA, SILTE E ARGILA DE SEDIMENTOS DO GRUPO BARREIRAS NO MUNICÍPIO DE ARACRUZ, ESTADO DO ESPÍRITO SANTO⁽¹⁾

**V. F. MELO⁽²⁾, R. F. NOVAIS⁽³⁾, C. E. G. R. SCHAEFER⁽³⁾,
M. P. F. FONTES⁽³⁾ & B. SINGH⁽⁴⁾**

RESUMO

Dada a extensa área ocupada pelos sedimentos do Grupo Barreiras, é importante conhecer detalhadamente a mineralogia de suas frações. Com este propósito, coletaram-se 11 amostras, até 14 m de profundidade, em um pacote de sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo, exposto pela construção de um canal adutor de água. As frações areia, silte e argila foram estudadas por difração de raios-X, análise termodiferencial, análise termogravimétrica diferencial e microscopia eletrônica. Os teores totais de Fe das frações argila e silte e Ti e Zr da fração silte foram determinados por espectrometria por emissão por plasma, após digestão da amostra com ácido fluorídrico concentrado. Para caracterizar e quantificar os minerais, amostras das frações argila e silte foram submetidas a extrações sequenciais e seletivas dos minerais. A fração areia apresentou mineralogia uniforme, composta quase que exclusivamente por quartzo, com pequena presença de mica, anatásio e agregados de caulinita e ferro. Nas profundidades de 2,1; 4,2 e 7,7 m, verificou-se a ocorrência de concreções ferruginosas de coloração vermelho-escura. Na fração silte, também com predomínio de quartzo, verificou-se a presença de caulinita, na forma de agregados estáveis e hematita. A caulinita é o principal mineral da fração argila, atingindo 953 g kg⁻¹ a 14 m de profundidade. Os baixos teores de Fe dos sedimentos e as condições úmidas dos Tabuleiros Costeiros favoreceram a concentração de caulinita e a remoção de minerais, principalmente óxidos de Fe. Os teores de goethita, principal óxido de ferro dos sedimentos,

⁽¹⁾ Parte da Tese de Doutorado do primeiro autor. Recebido para publicação em outubro de 2000 e aprovado em abril de 2001.

⁽²⁾ Professor do Departamento de Solos, Universidade Federal do Paraná - UFPR. Rua dos Funcionários, 1540, Juvevê, CEP 80035-050 Curitiba (PR).

⁽³⁾ Professor do Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa – UFV. CEP 36571-000 Viçosa (MG).

⁽⁴⁾ Department of Agricultural Chemistry and Soil Science. The University of Sydney. N.S.W. 2006 Austrália.

diminuíram consistentemente em profundidade. Em decorrência do elevado grau de alteração dos sedimentos, a quantidade de material de baixa cristalinidade na fração argila foi pequena, variando de 3,2 a 24,0 g kg⁻¹, para extração com oxalato de amônio, e de 0,6 a 3,5 g kg⁻¹, para extração com NaOH 0,5 mol L⁻¹ fervente. Pelo mesmo motivo, os teores de mica nas frações argila e silte foram inferiores a 5,0 g kg⁻¹. Como observado para a caulinita, os teores de mica na fração argila aumentaram em profundidade.

Termos de indexação: extração sequencial, caulinita, óxidos de ferro, minerais com baixa cristalinidade.

SUMMARY: *MINERALOGY OF THE SAND, SILT AND CLAY FRACTIONS OF BARREIRAS GROUP SEDIMENTS IN ARACRUZ, ESPÍRITO SANTO STATE, BRAZIL*

To investigate the mineralogical variations with depth, 11 samples were collected down to 14 m, in an exposed sediment packet of the Barreiras Group in Aracruz, Espírito Santo, Brazil. The sand, silt and clay fractions were studied by X-ray diffraction, differential thermal analysis, thermogravimetry and electron microscopy. The total contents of Fe in the clay and silt fractions and Ti and Zr in the silt fraction were determined by ICP after fluoridric acid extraction. Clay and silt fractions were submitted to selective and sequential mineral extractions, to characterize and quantify their constituents. The sand fraction showed a uniform mineralogical composition, almost solely quartz, with small amounts of mica, anatase, kaolinite and iron aggregates. In the 2.1; 4.2 and 7.7 m depths, the occurrence of iron mottles with dark-red colour was observed. Silt fraction, as well, is constituted mainly by quartz, with stable kaolinite aggregates and hematite. The clay fraction showed a high proportion of kaolinite, reaching 950 g kg⁻¹ at 14 m depth. The low contents of Fe in the sediments and the humid conditions of the Coastal Tablelands favored kaolinite concentration and removal of minerals, mainly Fe oxides. Contents of Goethite (main Fe oxide in the sediment) decreased with depth. The amount of low cristalinity material in the clay fraction is small, varying from 3.2 to 24.0 g kg⁻¹ for ammonium oxalate extraction and from 0.6 to 3.5 g kg⁻¹ for extraction with 0.5 mol L⁻¹ NaOH, due to the high degree of development of the sediments. For the same reason, the mica contents in the clay and silt fractions were lower than 5.0 g kg⁻¹. As observed for kaolinite, the mica content in the clay fraction increased with depth.

Index terms: Sequential extraction, kaolinite, iron oxides, low cristalinity minerals.

INTRODUÇÃO

Os depósitos de sedimentos do Grupo Barreiras ocupam a faixa litorânea e parte da faixa sublitorânea de quase toda a Costa Oriental e Setentrional do Brasil, desde o Rio de Janeiro, estendendo-se para norte, até à Bacia Amazônica (Mabesoone, 1966; Bigarella, 1975). Esses sedimentos são de origem fluvial e sua fonte é atribuída ao desmonte de grandes áreas continentais soerguidas. A sedimentação ocorreu no Terciário, prolongando-se até o Quaternário (Petri & Fulfaro, 1983). São sedimentos tipicamente com baixos teores de Fe, desenvolvidos, caulíníticos, com esqueleto quartzoso mal selecionado, o que favorece, sobremaneira, o adensamento dos solos deles originados (Zangrande, 1985; Arcanjo, 1990).

No estado do Espírito Santo, os sedimentos do Terciário formam os tabuleiros costeiros, distribuídos ao longo do litoral, em discordância sobre as rochas do Pré-Cambriano Indiviso ou sobre intrusivas ácidas. Esses sedimentos são de caráter argiloso, argilo-arenoso ou arenoso, sendo os últimos, em geral, de idade mais recente (Quaternário). Os sedimentos Quaternários distribuem-se em aluviões atuais ou antigos, ao longo dos vales e calhas fluviais e apresentam-se, em geral, não consolidados. É comum a presença de estratos laterizados vermelho-escuros a lilás, com até 4,0 m de espessura, em vários níveis de sedimentação (Amador, 1982).

A fração grosseira dos solos desenvolvidos de sedimentos do Grupo Barreiras é constituída basicamente de quartzo, com algumas concreções ferruginosas e traços de turmalina, rutilo, zircão,

ilmenita, biotita e muscovita (Jacomine, 1974; Achá Panoso, 1976; EMBRAPA, 1978; EMBRAPA, 1996; Duarte et al., 2000). Na fração argila, predomina a caulinita, sendo a presença de óxidos de Fe limitada pelos baixos teores de Fe do material de origem. Melo (1998) e Duarte et al. (2000) também observaram a presença de gibbsita (em torno de 50 g kg^{-1}) e pequenas quantidades de quartzo, anatásio e mica. São, portanto, sedimentos mineralogicamente bastante estáveis e resistentes ao intemperismo (Embrapa, 1978; Mattos, 1979).

O objetivo deste trabalho foi caracterizar e quantificar os minerais presentes nas frações areia, silte e argila no solo e no sedimento do Grupo Barreiras, no município de Aracruz (ES).

MATERIAL E MÉTODOS

Amostragem

As amostras foram coletadas de acordo com a profundidade em sedimentos do Grupo Barreiras, às margens de um canal adutor de águas (Figura 1), no município de Aracruz a 30 km da costa do estado do Espírito Santo. O relevo da região compreende tabuleiros de topos aplainados, com 40 m de altitude, entalhados por vales estreitos e de fundo chato (Duarte et al., 2000).

A amostragem foi feita em 11 pontos, nas seguintes profundidades (valores após a correção da declividade, 45° , do talude do canal): 0,7; 1,4; 2,1; 2,8; 3,5; 4,2; 4,9; 5,6; 7,7; 10,5 e 14,0 m. O solo do local de amostragem foi classificado como Argissolo Amarelo (EMBRAPA, 1999), apresentando a seguinte distribuição e profundidade dos horizontes: A (0-16 cm), AB (16-25 cm), Bt (25-125 cm), BC (125-167 cm) e C (1,67-14,0 m⁺). As duas primeiras amostras, 0,7 e 1,4 m, foram tomadas nos horizontes Bt e BC, respectivamente, e as demais no horizonte C, encontrando-se o ponto mais profundo cerca de 5 m acima do leito d'água. Durante a amostragem do horizonte C, procurou-se separar as camadas de sedimentos com características distintas, tais como: cor, presença de concreções de Fe e textura. O recente corte do talude do canal, na ocasião da amostragem, limita a ação dos fatores externos nos minerais. No momento da amostragem, cerca de 50 cm da parte superficial, em cada ponto, foi descartada.

Remoção de matéria orgânica, separação das frações para análises químicas e mineralógicas e análise textural

As amostras foram tratadas com hipoclorito de Na para remoção de matéria orgânica e com NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ para dispersão das frações (Jackson, 1979). A partir da profundidade de 4,9 m, tanto na análise textural (EMBRAPA, 1979), como na separação das frações para análises químicas e



Figura 1. Amostragem em profundidade dos sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz (ES), evidenciando a formação de duas camadas enriquecidas com concreções de Fe (CFe).

mineralógicas, foi adicionada solução de hexametáfosfato de sódio (5% p/v), para viabilizar a dispersão. A fração areia foi retida em peneira de 0,05 mm e as frações argila e silte foram separadas por sedimentação com base na lei de Stokes (Gee & Bauder, 1986). Para garantir a separação das frações, o silte foi submetido à dispersão ultra-sônica por 10 min. O material resultante foi recolocado em recipiente próprio para limpeza do silte por mais alguns dias, por meio de remoções periódicas da suspensão de argila sobrenadante, mantendo-se o pH em 10, pela utilização de Na_2CO_3 (1 g/10 L de água deionizada).

Análises mineralógicas e químicas

Difração de raios-X (DRX) - Os minerais das frações argila, silte e areia (moída em almofariz) foram identificados por DRX por meio de um goniômetro vertical Philips PW 1050 controlado por computador com monocromador de grafite, radiação $\text{CuK}\alpha$ e operado a 20 mA e 40 kV. Os difratogramas foram obtidos numa escala de 4 a $65^\circ 2\theta$ e velocidade angular do goniômetro de $1^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$.

Análises térmicas - As frações argila e silte foram analisadas num derivatógrafo Stanton Redcroft STA-780, com saídas simultâneas dos diagramas das análises: termodiferencial (ATD) e termogravimétrica diferencial (ATGD), pelo aquecimento de 20 mg de amostra a partir da temperatura ambiente até 1.000°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob atmosfera de N₂. A interpretação qualitativa foi feita pelas características dos picos endotérmicos e exotérmicos dos minerais (ATD), e a análise quantitativa da caulinita (Ct) pela redução de massa da amostra (ATGD), em decorrência da desidroxilação do mineral (Jackson, 1979; Tan et al., 1986).

Teores totais de elementos - Para determinar os teores totais de elementos nas frações silte (Fe, Ti e Zr) e argila (Fe), utilizou-se o método da digestão com HF concentrado apresentado por Lim & Jackson (1986), com algumas modificações. Pelo fato de as amostras apresentarem baixos teores de matéria orgânica (apenas horizontes B e C), optou-se pela utilização apenas de HNO₃, dispensando-se o emprego de HClO₄. Foi colocado cerca de 0,1 g de amostra (pesado em balança de precisão com quatro dígitos) num béquer de teflon com capacidade de 50 mL. A amostra foi umedecida com cinco gotas de H₂SO₄ e, em seguida, acrescentaram-se 5 mL de HF e 1 mL de HNO₃. Os béqueres foram distribuídos em banho de areia a 230°C, onde permaneceram por, aproximadamente, 15 min. Uma nova porção de 5 mL de HF foi adicionada, e os béqueres, parcialmente tampados (cerca de 9/10), foram deixados no banho de areia por mais 30 a 40 min, até completa evaporação (formação de resíduo seco).

Para garantir a dissolução dos minerais mais resistentes, adicionaram-se mais 5 mL de HF, permitindo a formação de novo resíduo seco nos béqueres parcialmente tampados. Ao resíduo, foram adicionados 2 mL de água e quatro gotas de HNO₃, deixando-se evaporar em ambiente aberto. No final, para dissolução do resíduo, 5 mL de HCl 6 mol L⁻¹ e 5 mL de água foram adicionados, deixando os béqueres em banho de areia até início de fervura. Os teores de Fe, Ti e Zr no extrato foram determinados em espectrômetro de emissão por plasma Perkins Elmer Optima 3000. A concentração total dos elementos foi utilizada para estimar os teores de anatásio (TiO₂), nas frações argila e silte, e de hematita (Fe₂O₃) e zircão (ZrSiO₄), na fração silte.

Extração sequencial e seletiva dos minerais -

Para quantificar os minerais presentes na fração argila, utilizaram-se extrações sequenciais e seletivas dos minerais, na seguinte ordem (Melo et al., 2002): Argila saturada com Na (12 g) → Oxalato de Amônio (OA) 0,2 mol L⁻¹ pH 3,0 (McKeague, 1978) → Ditionito-Citrato-Bicarbonato de Na (DCB) (Mehra & Jackson, 1960) → NaOH 0,5 mol L⁻¹

fervente (Jackson et al., 1986, com modificações) → NaOH 5 mol L⁻¹ fervente (Norrish & Taylor, 1961) → NaHSO₄ (cristais) (Jackson et al., 1986, com modificações) → digestão total com HF concentrado (Lim & Jackson, 1986, com modificações). As análises sequenciais na fração silte constituíram-se de apenas três etapas: Silte saturado com Na (0,4 g) → aquecimento da amostra a 550°C por quatro horas e extração com NaOH 0,5 mol L⁻¹ fervente (Jackson et al., 1986) → NaHSO₄ (cristais) (Jackson et al., 1986, com modificações) → digestão total com HF concentrado (Lim & Jackson, 1986, com modificações). Após cada extração, os teores de Al, Fe, Si, K e Mg foram determinados, como descrito anteriormente, com exceção de alguns tratamentos que avaliaram outros elementos, a saber: Mn – OA; Mn e Ti – DCB e NaHSO₄; Ti e Zr – digestão total com HF concentrado. Outros procedimentos comuns às extrações sequenciais foram: (a) o peso das amostras foram tomados em balança de precisão com quatro dígitos; (b) antes das pesagens para obtenção do peso inicial (antes da extração) e do peso final (após a extração), as amostras foram secas em estufa a 105°C por 12 h; (c) para remover o excesso de sais, após cada extração, a amostra foi lavada com solução de (NH₄)₂CO₃ 0,5 mol L⁻¹ e água deionizada; (d) durante as extrações e lavagens da amostra, a suspensão foi centrifugada a 4.000 rpm por 10 min; (e) para o acompanhamento das variações mineralógicas, amostras foram submetidas a ATGD e DRX (lâminas orientadas e não-orientadas), após cada extração sequencial.

A extração de alumínio e óxidos de Fe de baixa cristalinidade foi realizada em amostras de argila natural (apenas saturadas com Na), utilizando apenas uma extração com OA 0,2 mol L⁻¹, pH 3,0 (McKeague, 1978). As amostras resultantes do tratamento com OA foram tratadas com DCB, utilizando quatro extrações sucessivas para remoção dos óxidos de Fe de melhor cristalinidade (Mehra & Jackson, 1960). A alumina, sílica e aluminossilicatos de baixa cristalinidade da fração argila foram extraídos por meio de solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ fervente. Foram feitas algumas modificações no método proposto por Jackson et al. (1986). Dada a baixa cristalinidade da Ct sob condições de clima tropical úmido (Hughes & Brown, 1979; Singh & Gilkes, 1992; Melo et al., 2001b), a relação amostra/solução de 0,1 g:100 mL foi aumentada para 0,4 g:100 mL para reduzir a extração de Ct. Optou-se pelo uso de béquer de teflon colocado em banho de areia em vez de béquer de platina sobre bico de bunsen. Para remoção de Ct, utilizou-se a extração com NaOH 5 mol L⁻¹ (Norrish & Taylor 1961). A sodalita [Na₄Al₃Si₃O₁₂(OH)] formada durante o tratamento com NaOH 5 mol L⁻¹ foi removida com duas extrações sucessivas com HCl 0,5 mol L⁻¹ (Norrish & Taylor, 1961; Singh & Gilkes, 1991). O teor total dos elementos foi calculado pela soma das concentrações obtidas nas soluções de NaOH 5 mol L⁻¹ e HCl 0,5 mol L⁻¹.

A mica e demais minerais 2:1 foram extraídos com NaHSO_4 na forma de cristais, segundo método proposto por Jackson et al. (1986), com algumas adaptações. Cadinhos de sílica vítrea (quartzo fundido) com tampas em rosca aquecidos em bico de bunsen foram substituídos por béqueres de teflon com tampa apenas apoiada em banho de areia. Foi colocado cerca de 0,2 g do resíduo seco obtido após o tratamento com NaOH 5 mol L^{-1} num béquer de teflon de 150 mL e adicionados 15 g de NaHSO_4 na forma de cristais. Após homogeneização dos cristais com a amostra, o béquer foi tampado e levado ao banho de areia. Inicialmente manteve-se a temperatura mais baixa (em torno de 200°C) pela fervura intensa da suspensão durante os primeiros 25 min. A fervura tornou-se branda após 40 min de reação e, com os aumentos progressivos, a temperatura alcançou 250°C. Em seguida, os béqueres permaneceram no banho de areia por mais 2 h a uma temperatura de 270°C. No final da reação (após 2 h e 40 min), a mistura transformou-se num resíduo seco bastante endurecido. A dissolução do resíduo foi feita mediante três lavagens com HCl 3 mol L^{-1} . A primeira lavagem foi com 40 mL de ácido em banho de areia a 80°C por 1 h e as outras duas com 30 mL por 30 min cada lavagem, sob a mesma temperatura. Após a extração com NaHSO_4 , a dissolução final do resíduo (extração de feldspato, quartzo e minerais resistentes como rutilo e anatásio) foi feita mediante o uso de HF concentrado (Lim & Jackson, 1986, com modificações).

Em relação à extração de caulinita da fração argila, foi usado um método alternativo para a fração silte. A formação de sodalita durante a extração com NaOH 5 mol L^{-1} dificulta as análises químicas, haja vista que este mineral é formado com partes dos elementos liberados pela caulinita. A extração foi feita pela combinação de aquecimento da amostra a 550°C e tratamento com NaOH 0,5 mol L^{-1} fervente (Jackson et al., 1986).

Microscopia eletrônica - Para visualizar possíveis minerais presentes nas frações areia e silte (amostra natural) e argila (amostra desferrificada) em quantidades muito pequenas a ponto de não serem identificados por DRX, amostras tomadas nas profundidades de 2,1 e 5,6 m foram estudadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), areia e silte, e de transmissão (MET), argila (Gilkes, 1994). As amostras das frações areia e silte foram recobertas com fina película de carbono (superfície condutora) e examinadas em aparelho JEOL modelo JXA-840, acoplado com detector de raios-X por dispersão de energia (EDS), para análise química de partículas individuais. O aparelho foi operado a 20 kV e a análise elementar semiquantitativa foi realizada, utilizando o programa LINK-AN 10.000. Já para a fração argila, utilizou-se um aparelho PHILIPS modelo EM 400T, também acoplado com EDS, operado a 120 kV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Características morfológicas e físicas

Observou-se grande variação de cor entre os horizontes do solo (Quadro 1). Os horizontes B e BC apresentaram matiz 10YR e o horizonte C coloração mais avermelhada, com matiz 5YR entre as profundidades de 2,1 e 4,9 m. Dada a maior proximidade do lençol freático, a partir de 5,6 m, as condições de maior umidade favoreceram a redução e segregação do Fe, condicionando uma coloração variegada dos sedimentos. Na maior profundidade, a matriz do sedimento apresentou coloração totalmente branca pela presença de Ct (cor neutra, N 8/) com pontos rosados (2,5YR 8/4). Segundo Duarte et al. (2000), o processo de dissolução da hematita nos sedimentos do Grupo Barreiras está ocorrendo, praticamente, em todos os ambientes dos Tabuleiros Costeiros.

Até à profundidade de 14 m, verificou-se a formação de três camadas enriquecidas com concreções de Fe visualizadas em campo e em laboratório por observações visuais e por meio de lupa na fração areia, compreendendo as amostras 3 e 4, 6 e 7, 9 e 10 (Quadro 1 e Figura 1). Contudo, a concentração máxima destas concreções foi observada nas profundidades de 2,1; 4,2 e 7,7 m. As concreções apresentaram diâmetro superior a 1 cm e cor vermelho-escura a lilás com fino recobrimento amarelo. Concreções com feições semelhantes em solos desenvolvidos de sedimentos do Grupo Barreiras foram descritas por Amador (1982), e Duarte et al. (2000). Seriam necessários estudos sedimentológicos, incluindo a micromorfologia, para determinar se a formação destas camadas foi pedogênica (migração de ferro no pacote sedimentar pela ocorrência de diferentes regimes de umidade ao longo dos sedimentos) ou litogênica (deposição de camadas mais ricas em ferro nas profundidades de 2,1; 4,2 e 7,7 m). Segundo Amador (1982), é comum a presença de estratos laterizados vermelho-escuros a lilás, com até 4,0 m de espessura, em vários níveis de sedimentação. Esses estratos têm, de acordo com o mesmo autor, caráter tanto diagenético como pós-diagenético.

Em geral, as amostras apresentaram mais de 500 g kg^{-1} de argila, com pequena participação de silte (Quadro 1). Na profundidade de 7,7 m, verificou-se a deposição de uma camada mais arenosa (711 g kg^{-1} de areia). De acordo com a relação areia fina/areia grossa, percebeu-se que a deposição nesta camada foi preferencialmente de areia grossa. Nas demais profundidades, verificou-se também o predomínio de areia grossa em relação à areia fina. O predomínio de areia grossa também foi observado por outros autores em solos desenvolvidos de sedimentos do Grupo Barreiras (Silva & Ribeiro, 1997; Abrahão et al., 1998).

Quadro 1. Características morfológicas e análise textural do pacote de sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz (ES)

Amostra	Profundidade	Cor seco (Munsell)	Concreção ⁽¹⁾	Fração					Classificação textural	AF/AG
				Argila	Silte	AF	AG	AT		
	m			g kg ⁻¹						
1	0,7	10YR 7/4		463	52	133	352	485	Argilo-arenosa	0,378
2	1,4	10YR 8/4		548	66	107	279	386	Argila	0,383
3	2,1	5YR 7/4	Concreções de Fe	572	58	91	279	370	Argila	0,326
4	2,8	5YR 7/8	Concreções de Fe	551	61	90	298	388	Argila	0,302
5	3,5	5YR 7/6		494	21	96	390	486	Argilo-arenosa	0,246
6	4,2	5YR 7/6	Concreções de Fe	547	33	111	309	420	Argila	0,359
7	4,9	5YR 8/4	Concreções de Fe	542	39	129	290	419	Argila	0,445
8	5,6	Variegada 2,5YR 8/4 e 7,5YR 8/1		574	7	109	310	419	Argila	0,352
9	7,7	5YR 8/4	Concreções de Fe	266	23	91	620	711	Franco-argilo-arenosa	0,147
10	10,5	Variegada 2,5YR 8/4 e 7,5YR 8/1	Concreções de Fe	527	14	86	373	459	Argila	0,231
11	14,0	Variegada 2,5YR 8/4 e N 8/		669	4	58	269	327	Argila	0,216

⁽¹⁾ Descrição morfológica, segundo Lemos & Santos (1996). Amostras 3, 6 e 9: concreções de Fe muito freqüente grande dura irregular vermelho-escura a lilás. Amostras 4, 7 e 10: concreções de Fe freqüente grande dura irregular vermelho-escura a lilás. ⁽²⁾ AF – areia fina, AG – areia grossa e AT – areia total.

Mineralogia da fração areia

A fração areia apresentou mineralogia uniforme, composta quase que exclusivamente de quartzo, em grãos predominantemente subangulares, com brilho graxo, a maioria com recobrimento de ferro (observações por meio de lupa). A homogeneidade mineralógica, o predomínio de quartzo e a presença de concreções ferruginosas na fração areia também foram reportados por Jacomine (1974), Achá Panoso (1976), Embrapa (1978, 1996) e Duarte et al. (2000) em solos desenvolvidos de sedimentos do Grupo Barreiras.

Nos difratogramas de raios-X da fração areia moída, para as amostras 4, 5, 8 e 9, notaram-se reflexões discretas de Ct e, para as amostras 3, 6 e 7, além da Ct, pequena quantidade de hematita (Hm) (Figura 2a). As demais amostras apresentaram apenas reflexões de quartzo. A presença de Ct foi confirmada por observações com lupa e MEV, em que o mineral aparece na forma de agregados, juntamente com óxidos de Fe (Quadro 2 e Figura 3b). Melo et al. (2000) também observaram, por meio de DRX e microscopia eletrônica, agregados bastante estáveis de Ct na fração areia de diferentes classes de solos do Brasil. Segundo esses autores, a composição química ($k_i = 2,08$) e a presença de camadas no interior do mineral evidenciam que as partículas são agregados de Ct.

No presente estudo, com utilização de lupa, foi possível selecionar outros minerais na fração areia, tais como: biotita e agregados de sílica e de Ti e Fe,

para serem estudados por MEV (Quadro 2 e Figura 3). Partículas de biotita, mesmo em pequena quantidade, constituem importante reserva de K e Mg para a fração areia. Unamba-Oparah (1985), trabalhando com solos altamente intemperizados da Nigéria, verificou que grande parte da reserva de K dos solos nas frações areia fina e silte era devida à presença de partículas de mica.

Mineralogia da fração argila

A quantidade de alumínio e óxidos de Fe de baixa cristalinidade (OA) e de óxidos de Fe mais cristalinos (DCB) foi relativamente baixa (Quadro 3). Os maiores teores de material de baixa cristalinidade foram verificados para as amostras mais superficiais, provavelmente, pelo efeito da matéria orgânica no favorecimento destas formas em detrimento das formas mais cristalinas (Kämpf & Schwertmann, 1983; Carvalho Filho, 1989). O material extraído pelo OA é constituído, em grande parte, por óxidos de Al menos cristalinos (Melo, 1998). Os teores de goethita (Gt) e Hm (Quadro 4) foram obtidos com base nos teores de Fe₂O₃-DCB e na relação Gt/(Gt + Hm), calculada a partir da área dos picos dos minerais nos difratogramas de raios-X (Torrent & Cabedo, 1986). Os teores de Gt, principal óxido de Fe dos sedimentos, diminuíram consistentemente em profundidade. Os teores de Hm foram extremamente baixos, com ligeiro aumento apenas nas camadas de concentração de Fe (2,1; 4,2 e 7,7 m). A cor amarelada dos horizontes B e BC do solo (matiz

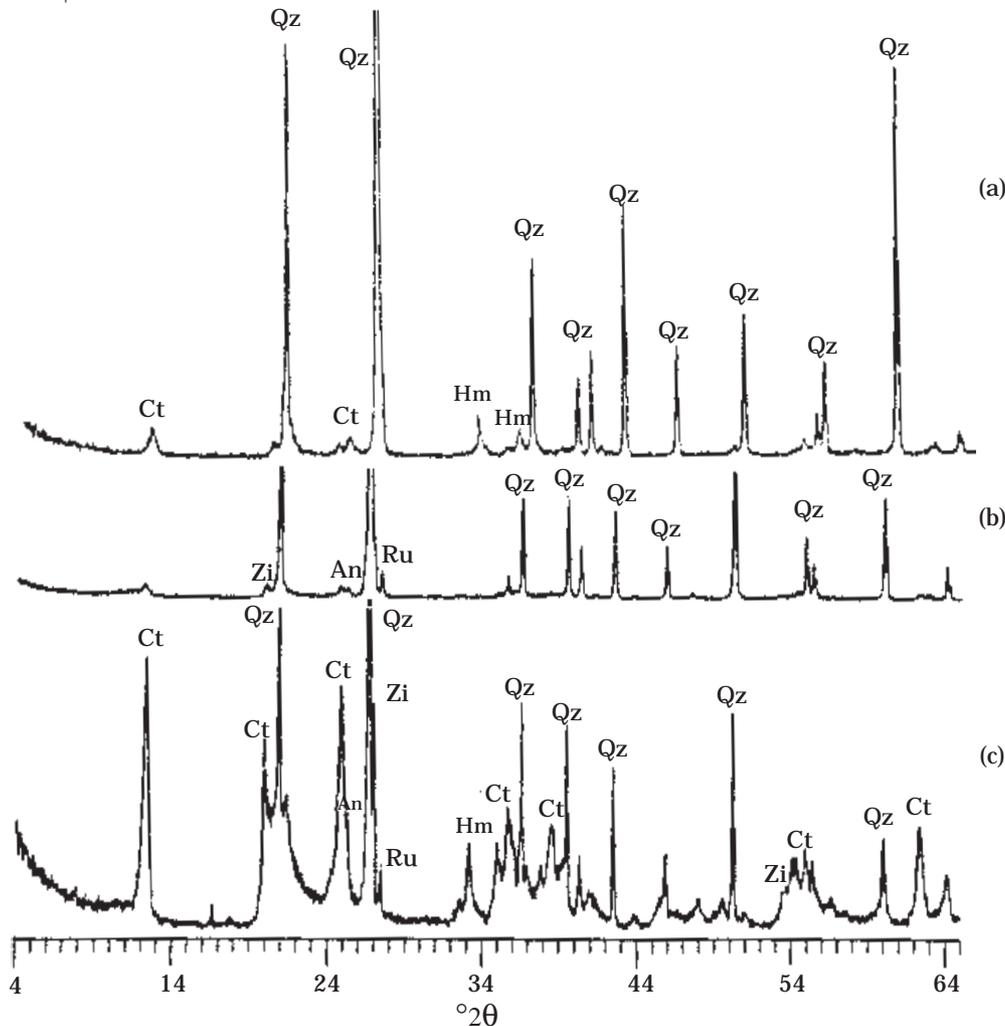


Figura 2. Difratoograma de raios-X da fração areia moída (pó) na profundidade de 2,1 m (a) e da fração silte (pó) nas profundidades de 0,7 m (b) e 2,8 m (c) em sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz (ES). Qz - quartzo, Ct - caulinita, Hm - hematita, An - anatásio, Ru - rutilo e Zi - zircão.

Quadro 2. Microanálise (EDS) de partículas individuais presentes nas frações areia, silte e argila de amostras de sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz (ES), nas profundidades de 2,1 e 5,6 m⁽¹⁾

Amostra	Profundidade	Partícula	Figura	g kg ⁻¹							
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	MgO	CaO	Na ₂ O
	m			g kg ⁻¹							
3 ⁽²⁾	2,1	Biotita	3a	415	163	159	49	69	136	0	10
3 ⁽²⁾	2,1	Agregado Ct/Fe	3b	462	383	128	19	0	2	0	6
3 ⁽²⁾	2,1	Agregado de sílica		968	22	3	0	0	2	0	5
8 ⁽²⁾	5,6	Agregado de sílica	3c	993	4	0	1	0	0	0	1
8 ⁽²⁾	5,6	Óx. Ti e Fe	3d	13	14	322	644	1	2	0	4
3 ⁽³⁾	2,1	Biotita		406	208	148	36	39	129	6	14
8 ⁽³⁾	5,6	Biotita		419	241	179	1	31	120	1	7
8 ⁽⁴⁾	5,6	Biotita	3e	419	237	165	17	81	55	8	nd

⁽¹⁾ Dados médios normalizados. Agregado Ct/Fe - agregado de caulinita e óxido de ferro, Óx. Ti e Fe - óxido de Ti e Fe. ⁽²⁾ Fração areia. ⁽³⁾ Fração silte. ⁽⁴⁾ fração argila. nd, não determinado. Na figura 3, são apresentadas fotomicrografias de algumas partículas deste quadro.

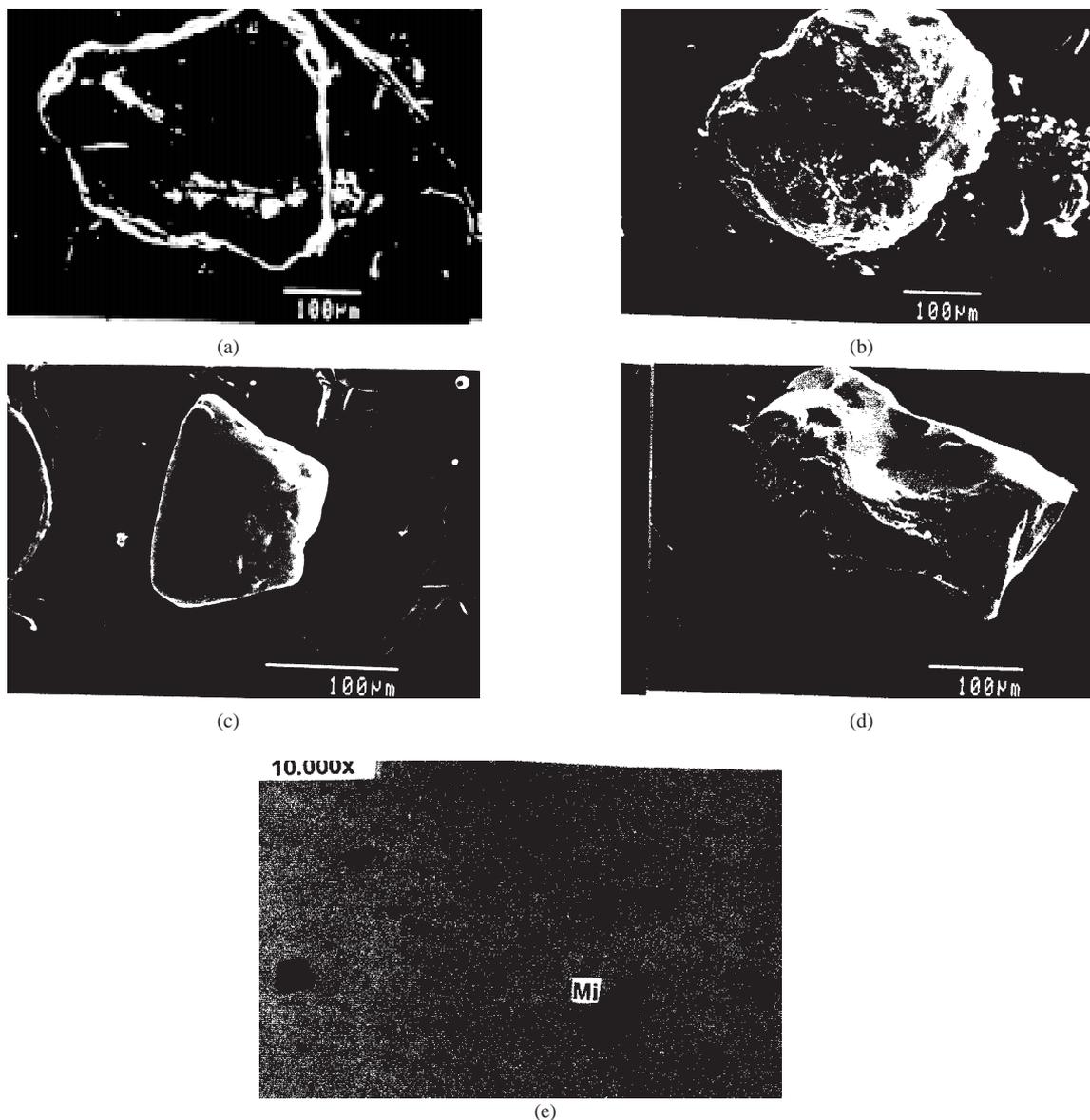


Figura 3. Fotomicrografias (MEV) de partículas de biotita (a), agregado de caulinita e óxido de ferro (b), agregado de sílica (c) e óxido de Ti e Fe (d) na fração areia na profundidade de 2,1 m e partícula de biotita (e) na fração argila (MET) na profundidade de 5,6 m, em sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz (ES).

10YR, Quadro 1) foi atribuída à virtual ausência de Hm nas profundidades de 0,7 e 1,4 m (Quadro 4).

No caso da extração com NaOH 0,5 mol L⁻¹, mesmo aumentando a relação argila:solução, proposta por Jackson et al. (1986), de 0,1 g:100 mL para 0,4 g:100 mL, verificou-se a remoção de Ct. A proporção de material extraído da fração argila pelo tratamento variou de 95 a 127 g kg⁻¹ (Quadro 3). Desse total, a percentagem de Ct de menor cristalinidade extraída variou de 96,3 a 99,4%. Como resultado, apenas uma pequena fração do material extraído pelo NaOH 0,5 mol L⁻¹ foi atribuída à

remoção de alumina, sílica e aluminossilicato de baixa cristalinidade (Quadro 4). A proporção de Ct removida pelo tratamento foi calculada pela diferença entre o teor do mineral antes e depois do tratamento, com base nos diagramas da ATGD. Outra constatação da extração de Ct foi a relação molar SiO₂/Al₂O₃ do material extraído pelo NaOH 0,5 mol L⁻¹, que variou de 1,85 a 1,98. De acordo com Jackson et al. (1986), valores entre 1,5 e 2,3 são atribuídos à remoção de Ct de menor cristalinidade. Melo et al. (2001b) observaram que a Ct presente na fração argila de diferentes classes de solos do

Quadro 3. Contribuição das extrações sequenciais no peso da fração argila e silte de amostras de sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz (ES), em diferentes profundidades⁽¹⁾

Amostra	Profundidade	Argila						Silte		
		OA	DCB	NaOH 0,5 mol L ⁻¹	NaOH 5 mol L ⁻¹	NaHSO ₄	HF	Aq. + NaOH	NaHSO ₄	HF
	m	g kg ⁻¹								
1	0,7	24,0	72,5	95,0	764,0	33,3	11,2	123,6	121,1	755,3
2	1,4	25,7	72,3	127,0	737,2	28,7	9,0	252,0	65,7	682,3
3	2,1	20,9	71,3	117,9	757,3	24,1	8,6	417,6	134,6	447,8
4	2,8	20,5	58,2	119,9	763,1	30,7	7,6	505,2	93,2	401,6
5	3,5	14,9	34,2	125,1	777,9	37,0	10,8	388,8	71,4	539,8
6	4,2	17,6	48,0	120,2	772,7	31,5	10,0	328,5	238,2	433,4
7	4,9	7,8	39,6	109,9	800,3	32,4	10,0	357,2	231,1	411,6
8	5,6	3,3	20,7	122,7	812,1	31,3	9,9	219,2	137,0	643,8
9	7,7	4,0	45,2	103,7	812,4	24,8	9,9	253,9	312,6	433,5
10	10,5	3,3	30,4	103,9	824,1	29,5	8,8	318,6	230,7	450,7
11	14,0	3,2	13,7	96,6	824,6	42,0	19,9	420,3	64,6	515,1

⁽¹⁾ Extrações sequenciais: fração argila – OA, oxalato de amônio, DCB, ditionito-citrato-bicarbonato, NaOH 0,5 mol L⁻¹, NaOH 5 mol L⁻¹, NaHSO₄ e HF concentrado. Fração silte - aquecimento a 550°C por quatro horas e extração com NaOH 0,5 mol L⁻¹, NaHSO₄ e HF concentrado.

Quadro 4. Mineralogia da fração argila e silte de amostras de sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz (ES), em diferentes profundidades⁽¹⁾

Amostra	Profundidade	Argila								Silte						
		Ct	Amorfo		Hm	Gt	An	Mi	Total	Ct	Hm	An	Zi	Mi	Total	Qz
			OA	NaOH												
	m	g kg ⁻¹														
1	0,7	870	24	4	0	60	24	1,1	982	123	22	27	0,3	1,3	174	826
2	1,4	884	26	3	3	55	23	0,8	994	244	27	25	0,2	1,4	298	702
3	2,1	872	21	3	8	45	23	0,8	972	413	137	29	0,2	2,6	582	418
4	2,8	893	21	3	9	32	25	1,4	984	503	101	43	0,2	2,4	650	350
5	3,5	900	15	2	8	19	30	1,9	976	378	71	59	0,3	2,7	511	489
6	4,2	903	18	3	15	21	27	2,2	989	307	221	47	0,4	2,3	578	422
7	4,9	899	8	2	11	17	28	2,6	967	344	194	66	0,5	2,5	607	393
8	5,6	934	3	2	5	7	24	3,1	978	218	81	79	0,6	2,5	381	619
9	7,7	905	4	2	18	21	22	2,5	974	238	257	48	0,3	2,3	546	454
10	10,5	936	3	1	14	5	22	2,6	983	314	236	61	0,5	1,9	613	387
11	14,0	953	3	1	3	1	17	4,3	983	396	79	61	0,5	2,2	539	461

⁽¹⁾ Ct, caulinita; amorfo, material amorfo extraído pelo oxalato de amônio (OA) e pelo NaOH 0,5 mol L⁻¹; Hm, hematita; Gt, goethita; An, anatásio; Zi, zircão; Mi, mica. Qz na fração silte, 1.000 g kg⁻¹ - total.

Brasil apresentou baixo grau de cristalinidade, favorecendo a sua dissolução pela solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ fervente.

O método proposto por Jackson (1979) e Jackson et al. (1986) para remoção de alumina, sílica e aluminossilicatos de baixa cristalinidade mostrou-se

inadequado para solos e sedimentos desenvolvidos sob condições tropicais úmidas. Duarte et al. (2000), utilizando a relação solo:solução de 0,1 g:100 mL, encontraram teores de “sílica amorfa” em alguns solos do Grupo Barreiras, no mesmo município deste trabalho, da ordem de 27,5 g kg⁻¹.

No presente estudo, a quantidade de aluminossilicato de baixa cristalinidade na fração argila nas diferentes profundidades foi bem menor, variando de 1 a 4 g kg⁻¹ (Quadro 4). A pequena quantidade de material extraído pelo OA e NaOH 0,5 mol L⁻¹ fervente foi atribuída ao elevado grau de desenvolvimento dos sedimentos. Por outro lado, Melo (1998) verificou que solos jovens desenvolvidos de granito e gnaiss contêm maiores teores de material de baixa cristalinidade, apresentando a fração argila do horizonte C de um Argissolo Vermelho-Amarelo do município de Aracruz (ES) teor de material extraído pelo OA igual a 280 g kg⁻¹.

O baixo teor de minerais ferromagnesianos no material, granito e gnaiss leuco e mesocrático, que deu origem aos sedimentos, a abundância dessas rochas em feldspatos e a possibilidade de

transformação direta deste mineral em Ct sob clima tropical (Grant, 1964; Anand et al., 1985), o alto grau de intemperismo ocorrido antes da deposição e as condições úmidas dos Tabuleiros Costeiros favoreceram a concentração de Ct e a remoção de minerais, principalmente, óxidos de Fe (Melo et al. 2001a). O teor de Ct na fração argila dos sedimentos atingiu 953 g kg⁻¹ a 14 m de profundidade (Quadro 4). A ausência de reflexão em 0,72 nm confirmou que toda a Ct foi removida pelo tratamento com NaOH 5 mol L⁻¹ fervente (Figura 4). A Ct foi estimada com base nos diagramas da ATGD, e a ausência de gibbsita foi confirmada por DRX e ATD. Duarte et al. (2000), utilizando o mesmo método de determinação, obtiveram teores de Ct na fração argila de solos do Grupo Barreiras variando de 810 a 890 g kg⁻¹.

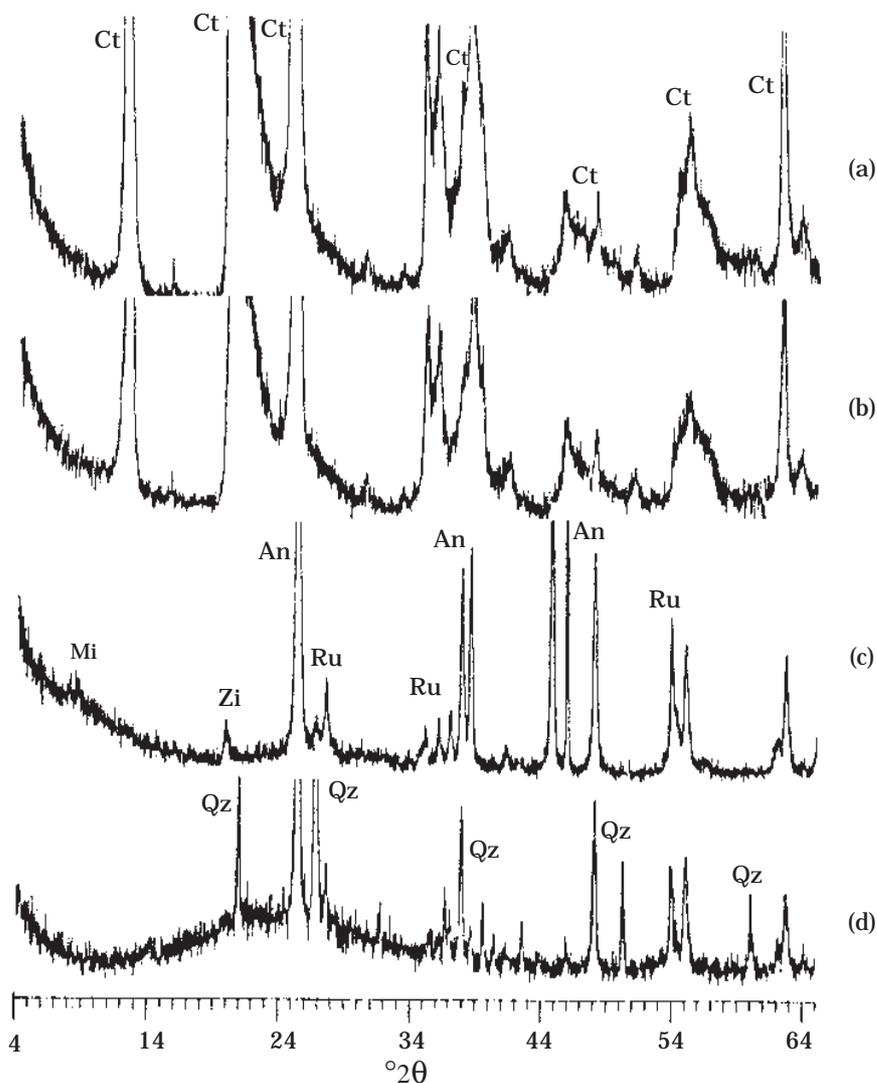


Figura 4. Difractogramas de raios-X da fração argila (amostra orientada) na profundidade de 14 m em sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz (ES), mostrando a mineralogia com os tratamentos seqüenciais (a) sem tratamento, (b) após DCB, (c) após NaOH 5 mol L⁻¹ fervente e (d) após NaHSO₄; Ct - caulinita, Mi - mica, Zi - zircão, An - anatásio, Ru - rutilo e Qz - quartzo.

Apesar de o tratamento com NaHSO_4 ser usado para remoção de mica e outros minerais do tipo 2:1 (Jackson et al., 1986), os minerais de Ti, principalmente anatásio (com base nos difratogramas de raios-X, Figura 4) foram preferencialmente dissolvidos. Os teores de TiO_2 representaram 724 a 818 g kg^{-1} de elementos extraídos pelo tratamento. A proporção de mica na fração argila (Quadro 4) foi estimada com base no K extraído pelo NaHSO_4 e admitindo-se um teor médio de 100 g kg^{-1} de K_2O neste mineral (Jackson, 1979). Como observado para a Ct, os teores de mica aumentaram em profundidade. O maior acúmulo de Si, K e outros íons em solução, considerando as condições de drenagem, tornou o ambiente menos favorável ao intemperismo dos minerais micáceos, comparado com as camadas mais superficiais. Uma evidência deste acúmulo de íons nas maiores profundidades foi a necessidade de adição de solução hexametáfosfato de Na (5% p/v) a partir da profundidade de 4,9 m para viabilizar a dispersão das frações argila e silte. Os baixos teores de minerais micáceos na fração argila (máximo de 4,3 g kg^{-1}) são explicados pelo avançado estágio de intemperismo e maturidade dos sedimentos. Duarte et al. (2000) também observaram, por meio de DRX, pequena quantidade de mica na fração argila de alguns solos do Grupo Barreiras.

Mesmo após a remoção dos óxidos de Fe e Ct, não foi detectada mica nos difratogramas de raios-X. Apenas para a profundidade de 14 m, verificou-se o aparecimento de discreta reflexão a 1,0 nm (Figura 4). Contudo, percebeu-se a presença de partículas de mica por MET e EDS na profundidade de 5,6 m (Quadro 2 e Figura 3e).

Como observado para o tratamento com NaHSO_4 , o resíduo extraído pelo HF na extração sequencial representou apenas uma pequena proporção da fração argila (7,6 a 19,9 g kg^{-1} , Quadro 3), sendo constituído, principalmente, por anatásio (734 a 891 g kg^{-1} de elementos determinados no extrato do HF era constituído de TiO_2). Não foi possível quantificar o quartzo extraído pelo HF em decorrência da perda de SiO_2 durante a digestão, na forma de gás SiF_4 (Lim & Jackson, 1986). Contudo, a presença de quartzo ficou evidente nos difratogramas de raios-X (Figura 4). Em virtude da pequena quantidade de quartzo, as reflexões do mineral apenas tornaram-se visíveis após a remoção de óxidos de Fe, Ct e parte dos óxidos de Ti. Mesmo sendo um mineral solúvel na fração argila, Melo (1998) também identificou (DRX e MET) e analisou (EDS) partículas de quartzo em vários Latossolos do Brasil.

O teor de anatásio na fração argila foi baixo (Quadro 4). A proporção do mineral foi obtida pela alocação dos teores totais de Ti extraídos pelo HF em amostra de argila natural (sem tratamento). A pequena diferença entre 1.000 g kg^{-1} e a soma dos minerais determinados pode ser devida à presença de quartzo e outros minerais não identificados.

Mineralogia da fração silte

O aquecimento a 550°C por 4 h provocou uma redução de peso da amostra em decorrência da perda da água adsorvida entre 105 e 350°C e da desidroxilação da Ct. De acordo com Jackson (1979), a Ct padrão apresenta 140 g kg^{-1} de água estrutural, na forma de hidroxila. Com a perda de água, a Ct transformou-se em material de baixa cristalinidade (Jackson et al., 1986). A remoção restante deveu-se ao tratamento com NaOH 0,5 mol L^{-1} que promoveu a extração da Ct amorfa desidratada, liberando Si, Al e demais elementos constituintes (Jackson et al., 1986). A extração total, aquecimento a 550°C mais NaOH 0,5 mol L^{-1} , encontra-se no quadro 3.

A amostra tomada à profundidade de 2,8 m apresentou a maior remoção por este tratamento e teor de Ct no silte (Quadros 3 e 4 e Figura 2c). Os teores de Ct foram obtidos a partir dos diagramas da ATGD de amostras da fração silte. Segundo Melo (1998), utilizando MEV, a Ct na fração silte destas amostras encontrava-se na forma de agregados bastantes estáveis, uma vez que resistiram à dispersão com NaOH 0,2 mol L^{-1} e a vibrações ultrassônicas durante a separação das frações.

Após a extração da Ct, a fração silte foi submetida ao tratamento com NaHSO_4 para extração de óxidos de Fe, mica e demais minerais do tipo 2:1, o que resultou numa redução de peso da amostra de 64,6 a 312,6 g kg^{-1} (Quadro 3). Tal variação foi atribuída às diferenças mineralógicas da fração silte dos sedimentos nas diferentes profundidades. As maiores extrações foram para as profundidades com maior presença de Hm (Quadros 3 e 4). Como verificado para a fração argila, grande parte dos óxidos de Ti presentes na fração silte foi dissolvida pelo tratamento com NaHSO_4 . Do total de elementos extraídos pelo tratamento, a participação do TiO_2 (105 a 423 g kg^{-1}) foi superada apenas pelo Fe_2O_3 (301 a 835 g kg^{-1}).

A alta proporção de remoção pelo HF (Quadro 3) foi devida à abundância de quartzo na fração silte (Quadros 3 e Figura 2b,c). Este mineral, por ser resistente aos tratamentos prévios, concentrou-se no resíduo após a extração com NaHSO_4 .

O teor de Hm, anatásio e zircão na fração silte (Quadro 4) foi calculado com base nos teores totais de Fe, Ti e Zr, obtidos pela digestão da amostra natural (sem tratamento) com HF concentrado. Os maiores teores de Hm, como observado para a fração argila, foram para as camadas enriquecidas com ferro na forma de concreções. A inexistência de Gt foi comprovada pela ausência de reflexão por DRX e do pico endotérmico característico do mineral por ATD. O teor de mica foi obtido seguindo o mesmo procedimento usado para a fração argila. Como verificado para a fração argila, os teores de mica foram inferiores a 3 g kg^{-1} (Quadro 4), evidenciando o alto grau de desenvolvimento dos sedimentos. A grande diferença entre 1.000 g kg^{-1} de silte e a soma

dos minerais determinados deveu-se à abundância de quartzo na fração silte, principalmente para a profundidade de 0,7 m. Como discutido anteriormente, não foi possível determinar o teor de quartzo extraído pelo HF concentrado na análise sequencial.

CONCLUSÕES

1. As frações areia e silte do solum e do material de origem apresentaram baixos teores de minerais primários fontes de nutrientes (apenas traços de mica), com predomínio de quartzo e presença de agregados de Ct, Hm e anatásio.

2. Os teores de Ct e mica na fração argila aumentaram em profundidade, atingindo 953 e 4,3 g kg⁻¹, respectivamente, a 14 m. Os baixos teores de ferro dos sedimentos e as condições úmidas dos Tabuleiros Costeiros favoreceram a concentração de Ct e a remoção de minerais, principalmente óxidos de Fe. Mesmo em baixos teores, a proporção de Hm e Gt na fração argila determinou a cor do solum (matiz amarelada) e do material de origem (matiz avermelhada).

3. Considerando o elevado grau de desenvolvimento dos sedimentos, a quantidade de material de baixa cristalinidade na fração argila nas diferentes profundidades foi pequena. Não é recomendável utilizar a solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ fervente para extração de alumina, sílica e aluminossilicatos de baixa cristalinidade em solos e sedimentos onde a Ct apresenta baixa cristalinidade, especialmente sob clima tropical úmido, uma vez que, nessas condições, o método não discrimina estas duas fases minerais.

LITERATURA CITADA

- ABRAHÃO, W.A.P.; COSTA, L.M.; MELLO, J.W. & NEVES, J.C. Distribuição de frequência de tamanho da fração areia e compacidade relativa de solos desenvolvidos de sedimentos do Grupo Barreiras. R. Bras. Ci. Solo, 22:1-9, 1998.
- ACHÁ PANOSO, L. Latossolo Vermelho-Amarelo de tabuleiro do Espírito Santo. Recife, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 1976. 115p. (Tese Livre Docência)
- AMADOR, E.S. O Barreiras pleistocênio no estado do Espírito Santo e seu relacionamento com depósitos de minerais pesados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32, Salvador, 1982. Anais. Salvador, Sociedade Brasileira de Geologia, 1982. v.4. p.1462-1472.
- ANAND, R.R.; GILKES, R.J.; ARMITAGE, T.M. & HILLER, J.W. Feldspar weathering in lateritic saprolite. Clays Clay Miner. 33:31-43, 1985.
- ARCANJO, J.D. La formation Barreiras dans la region de Vitoria, ES. Strasbourg, Université Louis Pasteur, 1990. 110p. (Tese de Doutorado)
- BIGARELA, J.J. The Barreiras Group in Northeastern Brazil. An. Acad. Bras. Ci., 47:365-393, 1975.
- CARVALHO FILHO, A. Caracterização mineralógica, química e física de solos de duas unidades de paisagem do planalto de Viçosa-MG. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1989. 114p. (Tese de Mestrado)
- DUARTE, M.N.; CURI, N.; PÉREZ, D.V.; KÄMPF, N. & CLAESSEN, M.E.C. Mineralogia, química e micromorfologia de solos de uma microbacia nos Tabuleiros Costeiros do Espírito Santo. Pesq. Agropec. Bras., 35:1237-1250, 2000.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Espírito Santo. Rio de Janeiro, 1978. 461p. (Boletim Técnico, 45)
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solo. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, 1979. não paginado.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Reunião técnica sobre solos coesos dos Tabuleiros Costeiros. Anais. Cruz das Almas, 1996. 80p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. Rio de Janeiro. Sistema Brasileiro de classificação de solos. Brasília, Serviço de Produção de Informação, 1999. 412p.
- GEE, G.W. & BAUDER, J.W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A., ed. Methods of soil analysis. Parte 1: Physical and mineralogical methods. Madison, Soil Science Society of America, 1986. p.383-412.
- GILKES, R.J. Transmission Electron Microscopy analysis of soil materials. Quantitative Methods in Soil Mineralogy. Madison, Soil Science Society of America, 1994. p177-204.
- GRANT, W.H. Chemical weathering of biotite-plagioclase gneiss. Clays Clay Miner., 12:455-463, 1964.
- HUGHES, J.C. & BROWN, G. A crystallinity index for soil kaolinite and its relation to parent rock, climate and soil maturity. J. Soil Sci., 30:557-563, 1979.
- JACKSON, M.L. Soil chemical analysis - advanced course. Madison, Prentice-Hall, 1979. 895p.
- JACKSON, M.L.; LIM, C.H. & ZELAZNY, L.W. Oxides, hydroxides, and aluminosilicates. In: KLUTE, A., ed. Methods of soil analysis. Parte 1: Physical and mineralogical methods. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.101-150.
- JACOMINE, P.K.T. Fragipans em solos de tabuleiros: características, gênese e implicações no uso agrícola. Recife, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 1974. 112p. (Tese Livre Docência)
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequence in southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. Geoderma, 29:27-39, 1983.
- LEMOS, R.C. & SANTOS, R.D. Manual de descrição e coleta de solos no campo. 3.ed. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1986. 85p.

- LIM, C.H. & JACKSON, M.L. Dissolution for total elemental analysis. In: PAGE, A.L., ed. *Methods of soil analysis. Parte 2: Chemical and microbiological properties*. Madison, American Society of Agronomy, 1996. p.1-12.
- MABESOONE, J.M. Relief of northeastern Brazil and its correlated sediments. *Zeitschrift Geom.*, 4:419-453, 1966.
- MATTOS, C.M. *Propriedades físicas de solos caulíníticos coesos do município de Aracruz, ES*. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1979. 73p. (Tese de Mestrado)
- McKEAGUE, J.A. *Manual on soil sampling and methods of analysis*. Ottawa, Canadian Society of Soil Science, 1978. 212p.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.*, 7:317-327, 1960.
- MELO, V.F. Potássio e magnésio em minerais de solos e relação entre propriedades da caulinita com formas não trocáveis destes nutrientes. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1998. 205p. (Tese de Doutorado)
- MELO, V.F.; FONTES, M.P.F.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B. & SCHAEFER, C.E.G.R. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos. *R. Bras. Ci. Solo*, 25:19-32, 2001a.
- MELO, V.F.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F. & SCHAEFER, C.E.G.R. Potássio e magnésio em minerais das frações areia e silte de diferentes solos. *R. Bras. Ci. Solo*, 24:269:284, 2000.
- MELO, V.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F. & FONTES, M.P.F.F. Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich Brazilian soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65:1324-1333, 2001b. (no prelo).
- MELO, V.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B. & FONTES, M.P.F. Potassium and magnesium reserve in clay minerals of some Brazilian soils, as indicated by sequential extraction procedure. *Comm. Soil Sci. Plant An.*, 2002b. (in publication)
- NORRISH, K. & TAYLOR, M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. *J. Soil Sci.*, 12:294-306, 1961.
- PETRI, S. & FÚLFARO, V. *Geologia do Brasil*. São Paulo, Universidade de São Paulo, 1983. 631p.
- SILVA, A.J.N. & RIBEIRO, M.R. Caracterização de Latossolo Amarelo sob cultivo contínuo de cana-de-açúcar no estado de Alagoas: atributos morfológicos e físicos. *R. Bras. Ci. Solo*, 21:677-684, 1997.
- SINGH, B. & GILKES, R.J. Concentration of iron oxides from soil clays by 5 M NaOH treatment: The complete removal of sodalite and kaolin. *Clay Miner.*, 26:463-472, 1991.
- SINGH, B. & GILKES, R.J. Properties of soil kaolinites from south-western Australia. *J. Soil Sci.*, 43:645-667, 1992.
- TAN, K.B.; HAJEK, B.F. & BARSHAD, I. Thermal analysis techniques. In: KLUTE, A., ed. *Methods of soil analysis. Parte 1: Physical and mineralogical methods*. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.151-183.
- TORRENT, J. & CABEDO, A. Sources of iron oxides in reddish brown soil profiles from calcarenites in southern Spain. *Geoderma*, 37:5766, 1986.
- UNAMBA-OPARAH, I. The potassium status of the sandy soils of northern Imo, state, Nigeria. *Soil Sci.*, 139:437-445, 1985.
- ZANGRANDE, M.B. Caracterização e interpretação para uso de um Podzólico Vermelho-Amarelo abrupto dos platôs litorâneos no norte do Espírito Santo. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1985. 81p. (Tese de Mestrado)

