

SEÇÃO II - QUÍMICA DO SOLO

CARACTERÍSTICAS DOS ÓXIDOS DE FERRO E DE ALUMÍNIO DE DIFERENTES CLASSES DE SOLOS⁽¹⁾

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

RESUMO

Para avaliar as características dos óxidos de ferro e de alumínio, foram coletadas amostras de solos desenvolvidos de diferentes materiais de origem e estádios de desenvolvimento nos estados de MG, ES, RS e RR. A fração argila das amostras foi estudada por difratometria de raios-X (DRX), análise termodiferencial (ATD), análise termogravimétrica diferencial (ATGD) e microscopia eletrônica. Nos extratos resultantes da extração com oxalato de amônio (OA) e ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), determinaram-se os teores de Al, Si e microelementos, inclusive Fe. Em geral, a goethita (Gt) foi o principal óxido de ferro da fração argila. Apenas para os solos desenvolvidos de basalto e de arenito, verificou-se o predomínio de hematita (Hm). Os solos do Grupo Barreiras (ES) apresentaram os menores teores de óxidos de ferro em decorrência do intenso processo de desferrificação sofrido pelos sedimentos. Por ser a Gt um óxido hidratado, quanto maior a relação Gt/(Gt + Hm), maior o teor de água extraída pelo DCB ($r = 0,70^{***}$). Os solos menos desenvolvidos, principalmente no horizonte C, apresentaram os maiores teores de material menos cristalino extraído pelo OA (chegando a 28% para a amostra 17) e os maiores valores para a relação FeOA/FeDCB. Este material menos cristalino é constituído principalmente por Al, com menor participação de Fe. Parte das amostras apresentou valores próximos para o diâmetro médio do cristal (DMC) da Gt nas direções (110) e (111), indicando formato isodimensional do mineral. Os maiores valores de DMC para a Hm resultaram na menor superfície específica em relação à Gt. A substituição isomórfica de Fe por Al (SI) na Gt foi consideravelmente superior à da Hm (média de 218 e 85 mmol mol⁻¹, respectivamente). Com a entrada de Al na estrutura da Gt, verificou-se redução no tamanho, principalmente na

⁽¹⁾ Parte da Tese de Doutorado do primeiro autor. Recebido para publicação em Dezembro de 1998 e aprovado em setembro de 2000.

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

⁽³⁾ Professor do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa - UFV. Av. PH Rolfs s/n, CEP 36571-000 Viçosa (MG). Bolsista do CNPq.

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

direção do eixo Z (r entre SI e DMC(111) = -0,80*), e no grau de cristalinidade do mineral. As correlações entre teor de ferro e outros elementos extraídos pelo DCB foram altas e significativas. Os microelementos, como verificado para o Al, substituem isomorficamente o Fe na estrutura dos óxidos. O DMC da gibbsita (Gb) foi consistentemente superior ao dos óxidos de ferro. Por meio de observações em microscópio eletrônico, a Gb, na fração argila, apresentou o formato de pequenas placas retangulares e, na fração silte, verificou-se tendência de formato esférico.**

Termos de indexação: hematita, goethita, gibbsita, DRX, análises térmicas, microscopia eletrônica.

SUMMARY: IRON AND ALUMINUM OXIDES OF DIFFERENT BRAZILIAN SOILS

*To study iron and aluminum oxide characteristics, samples of soils developed from different parent materials and with different development degrees were selected and collected from MG, ES, RS and RR states. The clay fraction was analyzed by X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis, thermogravimetry and electron microscopy. Al, Si and microelement contents were determined from ammonium oxalate (Ox) and dithionite-citrate-bicarbonate (DCB) extractions. Overall, goethite (Gt) was the main iron oxide in the clay fraction. Only the soils developed from basalt and sandstone showed hematite (Hm) as the predominant mineral. The soils from the Barreiras Group (ES and RR states) showed the lowest iron oxide content, reflecting the low iron level of these sediments. A significant correlation between Gt/(Gt + Hm) ratio and water content extracted by DCB ($r = 0.70^{***}$) was found, suggesting that this relationship comes from the fact that Gt is a hydrated iron oxide. The clay fraction of the younger soils, specially in the C horizon, showed the highest FeOx/FeDCB ratios and the highest levels of amorphous materials extracted by Ox, reaching 28% for sample 17. This amorphous mineral is basically formed by Al plus some Fe-minerals. Some samples showed similar values for the mean crystal diameter (MCD) of Gt in the (110) and (111) directions, suggesting an isodimensional form of this mineral. The higher values of the MCD for Hm resulted in lower surface area in relation to Gt. The substitution of Fe by Al in the Gt was higher than in Hm (average of 218 and 85 mmol mol⁻¹, respectively). Due to Al substitution in the Gt structure, the crystallinity degree and the mineral size, mainly in the c direction, were reduced as shown by the significant correlation between substitution of Fe by Al and MCD(111) ($r = -0.80^{***}$). The correlation between Fe and the microelement contents extracted by DCB were high and significant suggesting that the microelements, as also seen for Al, replace Fe in the iron oxide structure. The MCD of the gibbsite (Gb) crystals were higher than that of the iron oxides. Electron microscopy showed that the Gb crystals from the clay fraction appeared to be small square plates, whereas the ones from the silt fraction appeared to be round.*

Index Terms: Hematite, goethite, gibbsite, XRD, thermal analysis, electron microscopy.

INTRODUÇÃO

Apesar de ser a caulinita o principal mineral dos solos altamente intemperizados dos trópicos úmidos (Juo, 1980; Curi & Franzmeier, 1984; Singh & Gilkes, 1992a; Melo, 1998), os óxidos de ferro e alumínio são também importantes constituintes. Normalmente, tais óxidos determinam a cor e influenciam a estrutura e reações de troca iônica dos solos. Em adição a seus efeitos nas propriedades físico-químicas dos solos, os óxidos de ferro e alumínio são

indicadores de ambientes pedogenéticos (Fitzpatrick & Schwertmann, 1982; Schwertmann, 1985; Kämpf et al., 1988ab).

A distribuição da hematita (Hm) e goethita (Gt) nos solos é bastante variável. Os principais fatores que favorecem a formação de Gt em detrimento a Hm no solo e, portanto, que concorrem para aumentar a relação Gt/(Gt + Hm) são os menores teores de ferro no material de origem, as baixas temperaturas, o maior grau de umidade e teor de matéria orgânica e os valores de pH mais baixos

(Kämpf & Schwertmann, 1983; Schwertmann & Kämpf, 1985; Schwertmann & Taylor, 1989). Além do predomínio no solo, a Hm e Gt apresentam características mineralógicas distintas (como nível de substituição isomórfica de Fe por Al na estrutura, grau de cristalinidade, tamanho e forma do mineral), dependendo do material de origem, estágio de intemperismo e condições biopedoclimáticas.

A substituição isomórfica de Fe por Al (SI) na estrutura da Gt e Hm é bastante comum e, como resultado, verificam-se mudanças no tamanho da cela unitária e cristalinidade da partícula (Taylor, 1987). Normalmente, o maior grau de SI nos óxidos de ferro está associado a solos mais intemperizados com maior atividade de Al (Fitzpatrick & Schwertmann, 1982; Curi & Franzmeier, 1984; Kämpf et al., 1988b; Fontes & Weed, 1991). Segundo Schwertmann & Kämpf (1985), os mesmos fatores que favorecem a formação da Gt são também favoráveis à SI no mineral. A Gt presente nos Latossolos do Brasil apresenta maior grau de SI comparado com o da Hm (Bigham et al., 1978; Curi, 1983; Santana, 1984; Fabris et al., 1985; Schwertmann & Kämpf, 1985).

Schwertmann et al. (1979) e Schwertmann (1985), trabalhando com óxidos de ferro sintéticos, estabeleceram o limite de 330 e 170 mmol mol⁻¹ de SI na Gt e Hm, respectivamente. Valores próximos a estes limites máximos para SI têm sido reportados para Gt e Hm de diferentes solos do Brasil (Schwertmann & Kämpf, 1985; Kämpf et al., 1988b; Fontes & Weed, 1991). Em razão do menor raio iônico do Al em relação ao Fe, o tamanho da cela unitária, principalmente na direção do eixo Z (Fitzpatrick & Schwertmann, 1982; Schwertmann & Taylor, 1989), e o grau de cristalinidade do mineral são reduzidos com a SI.

Similarmente, outros cátions, como microelementos (Ni, Cr, Co, Cu, Zn, Ti, etc.), podem estar presentes na estrutura dos óxidos de ferro como substituintes isomórficos do Fe (Taylor et al., 1964; Schellman, 1983; Singh & Glikes, 1992).

Com relação à forma dos óxidos presentes nos solos, verifica-se que a Gt apresenta formato isodimensional. Fontes & Weed (1991) obtiveram valores próximos para o diâmetro médio do cristal (DMC) nas direções (110) e (111). Schwertmann & Kämpf (1985) observaram, por técnicas de microscopia eletrônica, que a Gt de solos tropicais apresenta formato esférico. Para a Hm, é mais comum o formato de placas circulares (Schwertmann et al., 1979; Schwertmann & Latham, 1986; Fontes & Weed, 1991; Netto, 1996). A gibbsita (Gb) tende a crescer mais nas direções dos eixos X e Y, com limitado crescimento na direção Z (Hsu, 1989) e, quando bem cristalizada, apresenta, normalmente, a forma de placas hexagonais. Contudo, tem-se observado também a forma de prisma (Tait et al., 1983).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a abundância e as características mineralógicas e químicas dos óxidos de ferro e de alumínio de solos desenvolvidos de diferentes materiais de origem e em diferentes estádios de desenvolvimento.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram selecionados 12 solos mais desenvolvidos originados de diferentes materiais de origem (amostras 1 a 15) (Quadro 1). Com o propósito de evidenciar diferenças nos teores e características dos óxidos de ferro, considerando o estágio de desenvolvimento do solo, foram incluídos três solos menos desenvolvidos formados de granito e gnaiss (amostras 16 a 21). De acordo com a profundidade dos solos, para os Podzólicos e Cambissolos, foram amostrados os horizontes B e C e, para os Latossolos, apenas o horizonte B, totalizando 21 amostras. O PV e os Cambissolos (amostras 16 a 21) localizam-se em áreas montanhosas e apresentam horizonte B pouco espesso.

Para separação das frações granulométricas, amostras de terra fina seca ao ar foram tratadas com hipoclorito de sódio, para remoção de matéria orgânica, e com NaOH 0,2 mol L⁻¹, para dispersão do solo (Jackson, 1979). 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.

Os teores totais de Fe e outros microelementos (Cr, Mn, Ni, Pb, Ti e Zn) da fração argila foram determinados por digestão da amostra com ácido fluorídrico concentrado (Lim & Jackson, 1986). A dosagem foi feita em aparelho Perkins Elmer Optima 3000 de leitura simultânea dos elementos (plasma).

Os óxidos de ferro presentes na fração argila foram concentrados, utilizando-se NaOH 5 mol L⁻¹ a quente (Norrish & Taylor, 1961). Foi adicionado silício, na forma de metassilicato de sódio (Na₂SiO₃·5H₂O), de modo que a concentração de Si na solução fosse de 0,2 mol L⁻¹, evitando, assim, a dissolução de óxidos de ferro com alta substituição isomórfica em Al (Kämpf & Schwertmann, 1982). A sodalita [Na₄Al₃Si₃O₁₂(OH)], formada durante o tratamento com NaOH 5 mol L⁻¹, foi removida por lavagens com HCl 0,5 mol L⁻¹ (Norrish & Taylor, 1961), empregando-se duas lavagens de 10 min com 50 mL de solução, sendo a suspensão continuamente agitada com bastão de vidro (Singh & Gilkes, 1991).

No final do tempo de contato da amostra com a solução de HCl (20 min), o pH da suspensão era inferior a um, o que confirma a observação feita por Netto (1996) de que a completa dissolução da sodalita só se verifica a valores de pH inferiores à unidade. A fração de óxidos de ferro concentrada foi analisada por difratometria de raios-X (DRX) num difratômetro

Quadro 1. Localização, material de origem e composição mineralógica da fração argila dos solos utilizados

Amostra	Classe		Localização	Formação geológica/litologia	Mineralogia ⁽³⁾							
	Solo ⁽¹⁾	Hor.			Ct	Gb	Hm	Gt	Material "amorfo"		An	Mi
	g kg ⁻¹								Ox. Am.	NaOH		
1	PA1	B	Aracruz - ES	Grupo Barreiras ⁽²⁾	854	-	-	62	21	0	32	1,4
2	PA1	C	Aracruz - ES	Grupo Barreiras ⁽²⁾	894	-	7	35	25	13	29	1,4
3	PA2	B	Aracruz - ES	Grupo Barreiras ⁽²⁾	853	42	-	13	18	0	47	0,4
4	PA2	C	Aracruz - ES	Grupo Barreiras ⁽²⁾	870	49	-	10	18	0	34	0,5
5	PA3	B	Aracruz - ES	Grupo Barreiras ⁽²⁾	872	-	-	69	14	0	26	0,7
6	PA3	C	Aracruz - ES	Grupo Barreiras ⁽²⁾	898	-	8	28	17	0	23	1,9
7	LA1	B	Aracruz - ES	Grupo Barreiras ⁽²⁾	872	-	-	59	26	0	32	1,3
8	LA2	B	Aracruz - ES	Grupo Barreiras ⁽²⁾	885	-	-	51	21	2	37	2,0
9	LA	B	Boa Vista - RR	Grupo Barreiras ⁽²⁾	944	-	5	13	12	0	19	2,5
10	LU	B	Viçosa - MG	Embasamento Cristalino/Gnaiss	623	86	-	226	18	0	21	0,9
11	LE	B	Barroso - MG	Grupo Bambuí Calcário/pelíticas	112	573	88	126	30	35	18	11,8
12	LE	B	Ituiutaba - MG	Arenito Grupo Bauru/Adamantina	583	74	207	39	30	4	35	6,7
13	PE	B	Butiá - RS	Formação Rio Bonito/Arenito e Siltito	734	-	80	23	4	6	11	26,1
14	LR	B	Capinópolis - MG	Formação Serra Geral/Basalto	574	146	204	20	21	3	24	1,5
15	LR	B	Boa Vista - RR	Formação Apoteri/Basalto	730	-	163	43	18	6	27	0,5
16	PV	B	Aracruz - ES	Embasamento Cristalino/Granito	661	54	7	137	31	0	18	60,8
17	PV	C	Aracruz - ES	Embasamento Cristalino/Granito	407	240	-	25	280	6	2	21,1
18	C	B	Butiá - RS	Embasamento Cristalino/Granito	861	-	43	10	2	16	5	31,5
19	C	C	Butiá - RS	Embasamento Cristalino/Granito	872	-	2	41	5	13	4	31,0
20	C	B	São Geraldo - MG	Embasamento Cristalino/Gnaiss	668	62	6	194	15	14	15	21,4
21	C	C	São Geraldo - MG	Embasamento Cristalino/Gnaiss	630	98	-	154	53	0	12	40,6

⁽¹⁾PA - Podzóico Amarelo, LA - Latossolo Amarelo, LU - Latossolo Una, LE - Latossolo Vermelho-Escuro, PE - Podzóico Vermelho-Escuro, LR - Latossolo Roxo, PV - Podzóico Vermelho-Amarelo, C - Cambissolo. ⁽²⁾Sedimentos inconsolidados que se estendem desde o Espírito Santo até a Bacia Amazônica, pobres em ferro e com predomínio de caulinita provenientes do desmonte de áreas continentais (granito/gnaiss). ⁽³⁾Fonte: adaptado de Melo (1998). Caulinita (Ct) e Gibbsita (Gb) estimadas pela redução de peso da amostra pelo aquecimento (ATGD), hematita (Hm) e goethita (Gt) pelos teores de Fe₂O₃ - DCB e relação Gt/(Gt + Hm), material "amorfo" extraído pelo oxalato de amônio e NaOH 0,5 mol L⁻¹ fervente (Jackson, 1979), anatásio (An) pelo teor de TiO₂ total (HF) e mica (Mi) pelo teor de K extraído pelo NaHSO₄ em amostras sem óxidos de ferro e alumínio e Ct (Jackson, 1979). - não detectado.

com goniômetro vertical PHILIPS PW1050 controlado por computador com monocromador de grafite e radiação CuK α e operado a 40 kV e 20 mA. A lâmina montada em pó foi analisada numa amplitude de 10 a 40°2 θ . Utilizou-se NaCl como padrão interno para correção das distorções instrumentais (posição e

largura a meia altura dos picos). A mistura (em torno de 50 mg g⁻¹) foi feita, triturando-se a amostra em almofariz na presença de NaCl. Para facilitar a medição da posição e largura a meia altura dos picos, os difratogramas foram obtidos numa velocidade angular lenta do goniômetro (0,1°2 θ /min).

Para estudar a composição química dos óxidos de ferro menos cristalinos e mais cristalinos, uma mesma amostra de argila, saturada com Na, foi submetida a uma extração com oxalato de amônio (OA) 0,2 mol L⁻¹, pH 3,0 na ausência de luz (McKeague, 1978) e a quatro extrações sucessivas com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (Mehra & Jackson, 1960). Após as extrações, a suspensão foi centrifugada e os extratos acondicionados para determinação dos teores de Fe, Al, Si e Mn para o OA e mais Cr, Mn, Ni, Pb, Ti e Zn para DCB. Os teores de Co, Cu e Cd não foram determinados por problemas analíticos. Após a remoção do excesso de sais com lavagens sucessivas do resíduo com água deionizada, a quantidade de material removido pelos tratamentos (OA e DCB) foi obtida pela diferença de peso da amostra seca em estufa a 105°C, por 12 h, tomado em balança de precisão de quatro dígitos, antes e depois das extrações.

O material desferrificado seco em estufa foi utilizado para estudos mineralógicos da gibbsita (Gb) por meio de DRX, análise termodiferencial (ATD) e termogravimétrica diferencial (ATGD) (Jackson, 1979; Tan et al., 1986). As análises térmicas foram feitas em derivatógrafo com saída simultânea dos diagramas da ATD e ATGD, utilizando-se atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10°C/min. Cerca de 1 mL de suspensão de argila desferrificada foi retirada durante a lavagem da amostra e acondicionada sob baixa temperatura para observações da gibbsita por microscopia eletrônica de transmissão (MET) em aparelho PHILIPS modelo EM 400T operado a 120 kV. Com o mesmo propósito, amostras da fração silte foram recobertas com fina película de ouro (superfície condutora) e analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em aparelho JEOL JXA-840 operado a 20 kV.

A relação (R) entre Gt e Hm ($R = Gt/Gt + Hm$) foi estimada com base na área dos picos dos minerais, segundo Torrent & Cabedo (1986). A substituição isomórfica de Fe por Al (SI) na estrutura da Hm e Gt foi estimada pela posição dos picos desses minerais. A posição dos picos de NaCl, em cada amostra, foi utilizada para corrigir os valores das posições dos picos da Hm e Gt. A SI na Gt foi calculada segundo Schulze (1984) e, na Hm, segundo Schwertmann et al. (1979). O DMC da Hm e Gt foi calculado a partir da largura a meia altura (LMA) das reflexões (104) e (110) da Hm e (130), (130) e (111) da Gt, utilizando a equação de Scherrer (Klug & Alexander, 1954). A partir dos dados apresentados por Klug & Alexander (1954), para ângulos de Bragg ($^{\circ}2\theta$) baixos ou moderados, ajustou-se a seguinte equação para obter a largura a meia altura corrigida:

$$Y = 1,0005 - 4,3335^{***}X^2 + 4,9618X^{****2,5} - 1,6277^{***}X^3 \quad R^2 = 0,9998$$

em que:

$$Y = \beta/B; \quad X = b/B.$$

sendo:

B = largura a meia altura da reflexão em estudo (em $^{\circ}2\theta$);

b = largura a meia altura instrumental (em $^{\circ}2\theta$).

O valor de b foi obtido pela LMA da reflexão principal do NaCl (padrão interno) medido para cada amostra. Tal valor variou de 0,107 a 0,191 $^{\circ}2\theta$. O DMC da gibbsita foi calculado a partir da LMH das reflexões (002) e (110) em amostra desferrificada, utilizando o n-octacosseno como padrão interno (Brindley & Wan, 1974) para obtenção do valor de β . De maneira análoga aos óxidos de ferro, o DMC foi obtido pela equação de Scherrer. Determinaram-se os valores de superfície específica (SE) para Hm e Gt. Para obter esses valores, utilizou-se o DMC e pressupondo a forma geométrica dos minerais com base em dados de literatura. Para a Gt, admitiu-se o formato isodimensional (Schwertmann & Kämpf, 1985; Fontes & Weed, 1991). Então, utilizou-se no cálculo a forma geométrica da esfera com diâmetro igual ao DMC (110). Para a Hm, foi considerado o formato de placas circulares, de acordo com observações de Schwertmann et al. (1979), Schwertmann & Latham (1986), Fontes & Weed (1991) e Netto (1996). No cálculo, utilizou-se a forma geométrica do cilindro, com diâmetro igual ao DMC (110) e altura igual ao DMC (001), sendo $DMC(001) = DMC(104) \times \cos 38,3^{\circ}$, onde este é o ângulo entre os planos (001) e (104) da Hm (Netto & Fontes, 1995).

Foram feitas análises de correlações simples (Pearson) entre os teores dos elementos obtidos nas extrações com DCB e as características mineralógicas dos óxidos de ferro, utilizando o programa estatístico SAEG, desenvolvido na Universidade Federal de Viçosa.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Abundância dos óxidos de ferro e gibbsita

A fração argila dos solos estudados é essencialmente caulinítica (Quadro 1). O predomínio de caulinita (Ct) fica mais expressivo nos solos desenvolvidos de sedimentos do Grupo Barreiras. Esses solos apresentam mineralogia bastante similar, tendo apenas o PA2 (amostras 3 e 4) apresentado Gb na fração argila.

A pobreza do material que deu origem aos sedimentos em minerais ferromagnesianos (granito e gnaiss leuco e mesocrático), a abundância dessas rochas em feldspatos, a possibilidade de transformação direta desse mineral em Ct sob clima tropical (Grant, 1964; Anand et al., 1985), o alto grau de intemperismo sofrido antes da deposição e as condições úmidas dos sedimentos e dos Tabuleiros Costeiros favoreceram a concentração de Ct e a remoção de minerais, principalmente óxidos de ferro.

O LE de Barroso (MG) (amostra 11) é uma exceção, sendo a Gb o mineral predominante da fração argila. A Gb também é um importante constituinte para o LR de Capinópolis (MG) (amostra 14). Já o LR de Boa Vista (RR) (amostra 15) não apresenta este mineral na fração argila. Segundo Hsu (1989), a ausência de Gb em solos mais desenvolvidos originados de rochas básicas é atribuída, principalmente, à presença de camadas de rocha ou de solo com baixa permeabilidade ou à presença de lençol freático próximo à superfície, limitando a drenagem e a perda de Si, mantendo, assim, estáveis minerais aluminossilicatados.

Em geral, a Gt é o principal óxido de ferro dos solos onde o teor máximo foi observado para o LU de Viçosa (MG). Apenas para as amostras 12 a 15 e 18, o teor de Hm mostra-se superior ao de Gt (Quadro 1). O mais alto teor de ferro do basalto associado a uma drenagem livre favorece a formação de Hm (Schwertmann & Taylor, 1989), o que resultou no predomínio desse mineral em relação à Gt, nas amostras 14 e 15. O teor de Hm chega a 200 g kg^{-1} para o LR de Capinópolis (MG) e LE de Ituiutaba (MG). Por outro lado, os menores teores de óxidos de ferro mais cristalinos estão associados aos solos desenvolvidos de sedimentos do Grupo Barreiras.

Extração de óxidos de ferro e alumínio menos cristalinos (OA) e óxidos de ferro mais cristalinos (DCB)

Extração com OA

Em geral, a quantidade de material menos cristalino extraído pelo OA foi baixa (Quadro 2). A fração argila dos solos menos desenvolvidos, principalmente no horizonte C, apresentou os maiores teores de material menos cristalino, chegando a 28% para a amostra 17. Na fração argila dessas amostras, o tempo não foi suficiente para que os minerais formados atingissem maior grau de cristalinidade. O material dissolvido é constituído principalmente por Al, com menor participação de minerais de ferro.

A água do material “amorfo” pode estar em duas formas: adsorvida entre 105 e 180°C (Jackson, 1979) ou fazendo parte da estrutura na forma de hidroxila, uma vez que a amostra foi seca em estufa a 105°C antes do tratamento. A quantidade de água do material “amorfo” foi calculada pela diferença entre a remoção, em peso, da amostra e a soma, em percentagem, dos óxidos (Jackson, 1979) (Quadro 2). A percentagem de água variou de 4,6 a 86,8%, tendo apresentado os solos desenvolvidos de sedimentos do Grupo Barreiras (ES) os maiores valores. Nos solos PA1, PA2 e PA3, o teor de água aumentou em profundidade.

Extração com DCB

Os teores de Fe_2O_3 , associados com minerais de ferro mais cristalinos (DCB), variaram de 8,2 a

$231,5 \text{ g kg}^{-1}$ (Quadro 2). Essa amplitude evidencia as diferenças existentes no material de origem dos solos. Os maiores teores foram para os solos desenvolvidos de basalto (amostras 14 e 15) e para o solo originado de arenito (amostra 12). Em virtude do alto teor de areia na amostra 12 (750 g kg^{-1} – Melo et al., 2000), fazendo-se a correção do valor obtido na fração argila para a TFSA, o teor de Fe_2O_3 -DCB passou de 231,5 para apenas $44,0 \text{ g kg}^{-1}$.

Para todos os PA desenvolvidos de sedimentos do Grupo Barreiras, os teores de Fe_2O_3 do horizonte C foram menores que os do horizonte B, provavelmente pela descontinuidade do material de origem. O menor teor de Fe_2O_3 -DCB do horizonte C para os solos menos desenvolvidos (amostras 16 a 21), principalmente para o PV de Aracruz (ES), deveu-se ao fato de o ferro ainda se encontrar na estrutura dos minerais primários e a maior parte do ferro total do solo nas frações mais grosseiras (predomínio de silte e areia no horizonte C – Melo et al., 2000).

Os teores de água do material removido foram relativamente elevados (Quadro 2), uma vez que a Hm não apresenta água estrutural e a Gt possui apenas 10,1% (Jackson, 1979). Observou-se correlação positiva e significativa entre a relação Gt/(Gt + Hm) e o teor de água ($r = 0,70^{***}$). A relação inversa entre Fe_2O_3 e água ($r = -0,80^{***}$) indica que ambientes mais ricos em ferro favorecem a formação preferencial de Hm em detrimento da Gt (Schwertmann e Taylor, 1989). Por esta razão, as amostras 12, 14 e 15 apresentaram os maiores teores de Fe_2O_3 -DCB, teores de água próximos a zero (Quadro 2) e os menores valores para a relação Gt/(Gt + Hm) (Quadro 3).

Os valores encontrados para a relação Feo/Fed foram baixos (Quadro 2), indicando o predomínio de formas mais cristalinas. Kämpf et al. (1988b), Fontes e Weed (1991), Santos (1993) e Melo (1994), estudando a dinâmica de dissolução dos óxidos de ferro em Latossolos, encontraram valores semelhantes aos obtidos neste estudo para esta relação. Os valores da relação diminuíram do horizonte B para o C nos solos desenvolvidos de sedimentos do Grupo Barreiras (ES), evidenciando o efeito da matéria orgânica no favorecimento de formas menos cristalinas de ferro (Kämpf & Schwertmann, 1983). O horizonte C do PV de Aracruz (ES) apresentou a maior percentagem de óxidos de ferro e alumínio extraídos pelo OA e o maior valor para a relação Feo/Fed, indicando ser o horizonte mais jovem entre os solos estudados.

Características dos óxidos de ferro

Natureza e condições de formação

Os principais fatores que favorecem a formação de Gt no solo e, portanto, concorrem para aumentar a relação Gt/(Gt + Hm) são: menores teores de ferro

Quadro 2. Teores de elementos extraídos pelo oxalato de amônio (OA) e ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) da fração argila de amostras dos solos

Amostra	Classe de solo	Horizonte	OA										R ⁽⁵⁾	
			Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MnO ₂	Tot ⁽¹⁾	Rem ⁽²⁾	H ₂ O ⁽³⁾	Relação total ⁽⁴⁾				
										Al	Fe	Si		Mn
g kg ⁻¹							%							
1	PA 1	B	3,77	1,30	0,56	0,00	5,6	2,11	73,3	66,9	23,1	9,9	0,1	
2	PA 1	C	2,63	0,16	0,48	0,00	3,3	2,48	86,8	80,4	4,9	14,7	0,0	
3	PA 2	B	3,48	0,66	0,40	0,00	4,5	1,79	74,6	76,6	14,5	8,8	0,0	
4	PA 2	C	2,61	0,25	0,33	0,00	3,2	1,81	82,4	81,8	7,8	10,3	0,0	
5	PA 3	B	2,42	0,95	0,32	0,00	3,7	1,41	73,8	65,5	25,7	8,7	0,1	
6	PA 3	C	1,82	0,33	0,25	0,00	2,4	1,73	86,1	75,8	13,7	10,4	0,0	
7	LA 1	B	3,28	0,94	0,39	0,01	4,6	2,56	82,0	71,1	20,4	8,5	0,1	
8	LA 2	B	3,61	1,01	0,37	0,00	5,0	2,05	75,6	72,3	20,2	7,4	0,1	
9	LA	B	2,88	0,20	0,35	0,00	3,4	1,16	70,4	83,9	5,8	10,2	0,0	
10	LU	B	4,42	1,56	0,41	0,00	6,4	1,80	64,5	69,1	24,4	6,4	0,1	
11	LE	B	5,62	1,72	0,22	0,00	7,6	3,00	74,8	74,3	22,7	2,9	0,0	
12	LE	B	4,89	3,41	0,54	0,41	9,3	2,95	68,6	52,8	36,8	5,8	4,5	
13	PE	B	4,71	1,89	0,33	0,04	7,0	0,74	5,8	67,5	27,1	4,7	0,6	
14	LR	B	4,10	2,50	0,40	0,34	7,3	2,10	65,0	55,8	34,1	5,4	4,7	
15	LR	B	3,84	1,95	0,49	0,42	6,7	1,79	62,6	57,3	29,1	7,3	6,3	
16	PV	B	6,36	4,40	0,71	0,03	11,5	3,05	62,3	55,3	38,3	6,2	0,2	
17	PV	C	64,66	4,08	16,81	0,13	85,7	28,01	69,4	75,5	4,8	19,6	0,2	
18	C	B	5,12	0,89	0,56	0,11	6,7	0,70	4,6	76,7	13,3	8,4	1,6	
19	C	C	5,25	0,74	0,63	0,25	6,9	0,72	4,6	76,4	10,8	9,2	3,6	
20	C	B	3,52	4,51	0,67	0,21	8,9	1,52	41,3	39,5	50,6	7,5	2,4	
21	C	C	4,62	4,65	0,74	0,76	10,8	5,25	79,5	42,9	43,2	6,9	7,0	

Amostra	Classe de solo	Horizonte	DCB										R ⁽⁵⁾			
			Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MnO ₂	TiO ₂	Tot ⁽¹⁾	Rem ⁽²⁾	H ₂ O ⁽³⁾	Relação total ⁽⁴⁾					
											Al	Fe		Si	Mn	Ti
g kg ⁻¹							%									
1	PA 1	B	16,7	44,0	2,3	0,02	0,05	63,1	7,98	21,0	26,5	69,8	3,6	0,0	0,1	0,03
2	PA 1	C	10,7	32,5	1,8	0,02	0,05	45,1	5,38	16,2	23,7	72,1	4,0	0,0	0,1	0,01
3	PA 2	B	5,1	10,3	2,4	0,00	0,02	17,8	3,07	42,0	28,6	57,8	13,5	0,0	0,1	0,07
4	PA 2	C	3,8	8,2	1,8	0,00	0,01	13,8	2,28	39,4	27,5	59,4	13,0	0,0	0,1	0,03
5	PA 3	B	14,4	51,7	1,6	0,01	0,05	67,8	7,94	14,7	21,3	76,3	2,4	0,0	0,1	0,02
6	PA 3	C	5,9	31,0	1,6	0,00	0,02	38,5	4,90	21,4	15,3	80,5	4,2	0,0	0,1	0,01
7	LA 1	B	15,3	43,2	2,1	0,02	0,06	60,7	7,68	21,0	25,2	71,2	3,5	0,0	0,1	0,02
8	LA 2	B	12,3	37,8	2,0	0,02	0,05	52,2	6,76	22,8	23,6	72,5	3,8	0,0	0,1	0,03
9	LA	B	4,2	14,8	2,0	0,01	0,02	21,0	2,84	26,0	20,0	70,4	9,5	0,0	0,1	0,01
10	LU	B	52,9	158,7	2,1	0,06	0,50	214,3	24,15	11,3	24,7	74,1	1,0	0,0	0,2	0,01
11	LE	B	46,8	165,8	0,9	0,12	1,11	214,7	24,60	12,7	21,8	77,2	0,4	0,1	0,5	0,01
12	LE	B	18,2	231,5	3,7	0,86	3,65	257,9	25,88	0,3	7,1	89,8	1,4	0,3	1,4	0,02
13	PE	B	8,5	98,2	3,7	0,28	1,40	112,1	11,69	4,1	7,6	87,6	3,3	0,2	1,2	0,02
14	LR	B	13,9	208,2	4,1	0,62	3,46	230,3	22,90	0,0	6,0	90,4	1,8	0,3	1,5	0,01
15	LR	B	12,4	192,6	4,6	1,60	2,92	214,1	21,43	0,1	5,8	89,9	2,1	0,7	1,4	0,01
16	PV	B	29,9	110,2	4,5	0,07	2,61	147,3	18,19	19,0	20,3	74,8	3,1	0,0	1,8	0,04
17	PV	C	12,8	24,9	5,8	0,06	0,28	43,8	7,69	43,0	29,2	56,8	13,2	0,1	0,6	0,21
18	C	B	7,9	47,4	3,3	0,12	0,47	59,2	7,05	16,0	13,3	80,1	5,6	0,2	0,8	0,02
19	C	C	7,4	31,5	3,7	0,16	0,38	43,1	6,02	28,3	17,2	73,0	8,6	0,4	0,9	0,02
20	C	B	29,6	153,5	4,4	0,45	4,20	192,2	22,92	16,2	15,4	79,9	2,3	0,2	2,2	0,03
21	C	C	23,1	121,4	5,2	0,89	4,51	155,1	18,86	17,8	14,9	78,3	3,4	0,6	2,9	0,04

⁽¹⁾Tot = soma dos óxidos (Al₂O₃ + Fe₂O₃ + SiO₂ + MnO₂ para OA e mais TiO₂ para DCB). Os teores dos demais microelementos não foram considerados na soma do DCB pela baixa magnitude dos valores. ⁽²⁾Remoção = redução em peso da amostra pelo tratamento com OA e DCB [(peso inicial - peso final)/peso inicial] x 100. ⁽³⁾H₂O = [(remoção em peso - soma dos óxidos)/remoção em peso] x 100. ⁽⁴⁾Participação de Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂, MnO₂ e TiO₂ em relação ao total (soma dos óxidos). ⁽⁵⁾Relação entre Fe₂O₃ OA / Fe₂O₃ DCB (Fe_o/Fe_d).

Quadro 3. Largura a meia altura (LMH) e distância interplanar (d) corrigidas, diâmetro médio do cristal (DMC), superfície específica (SE) e substituição isomórfica de Fe por Al (SI) na goethita (Gt) e hematita (Hm) e relação Gt/(Hm + Gt) para a fração argila de amostras dos solos⁽¹⁾

Amostra	Classe de solo	Horiz.	LMH		d-corrigido						Gt/(Gt+Hm)	DMC					Relação DMC ⁽²⁾			SE		SI	
			Gt (111)	Gt (110)	Gt (111)	Gt (130)	Hm (104)	Hm (110)	Gt (110)	Gt (130)		Gt (111)	Hm (104)	Hm (110)	A	B	C	Gt	Hm	Gt	Hm		
			°2θ		nm						nm								-m ² g ⁻¹		mmol mol ⁻¹		
1	PA 1	B	0,55	0,414	0,242	0,266	-	-	1,00	25,8	17,7	15,0	-	-	1,7	1,5	-	53,2	-	299	-		
2	PA 1	C	0,54	0,415	0,242	0,266	0,270	0,252	0,84	26,3	16,1	14,8	54,2	47,8	1,8	1,6	1,1	52,2	24,8	267	39		
3	PA 2	B	0,35	0,415	0,243	nd	-	-	1,00	25,2	nd	24,0	-	-	1,0	nd	-	54,5	-	145	-		
4	PA 2	C	0,25	0,416	0,243	d	-	-	1,00	18,7	nd	32,6	-	-	0,6	nd	-	73,6	-	158	-		
5	PA 3	B	0,56	0,415	0,242	0,266	-	-	1,00	31,6	15,3	14,8	-	-	2,1	2,1	-	43,5	-	239	-		
6	PA 3	C	0,37	0,417	0,244	nd	0,271	0,251	0,78	19,9	nd	22,7	32,7	48,5	0,9	nd	0,7	69,1	30,5	132	89		
7	LA 1	B	0,53	0,414	0,242	0,266	-	-	1,00	31,3	21,4	15,8	-	-	2,0	1,5	-	43,9	-	280	-		
8	LA 2	B	0,64	0,415	0,242	0,266	-	-	1,00	21,0	16,1	13,0	-	-	1,6	1,3	-	65,5	-	256	-		
9	LA	B	0,27	0,416	nd	nd	0,270	0,251	0,74	37,1	30,5	30,3	27,4	33,3	1,2	1,2	0,8	37,1	40,6	160	64		
10	LU	B	0,24	0,413	nd	nd	-	-	1,00	42,6	20,7	34,5	-	-	1,2	2,1	-	32,3	-	310	-		
11	LE	B	0,74	0,413	0,243	nd	0,269	0,251	0,59	17,4	nd	11,1	14,4	21,0	1,6	nd	0,7	79,0	69,9	385	114		
12	LE	B	0,25	0,416	0,243	0,266	0,270	0,251	0,16	16,9	nd	33,2	18,0	36,8	0,5	nd	0,5	81,1	47,6	156	101		
13	PE	B	0,18	0,416	0,243	nd	0,270	0,252	0,22	26,9	nd	nd	17,6	19,3	nd	nd	0,9	51,0	67,0	0	39		
14	LR	B	0,41	0,417	nd	0,268	0,270	0,251	0,09	17,2	nd	20,4	22,3	41,7	0,8	nd	0,5	79,9	40,0	188	114		
15	LR	B	0,42	0,417	nd	nd	0,270	0,251	0,21	22,4	nd	19,8	15,3	49,2	1,1	nd	0,3	61,4	47,2	198	64		
16	PV	B	nd	0,415	0,246	nd	nd	nd	0,95	12,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	107,0	nd	258	77		
17	PV	C	nd	nd	0,241	nd	-	-	1,00	nd	nd	nd	-	-	nd	nd	-	nd	-	nd	-		
18	C	B	nd	nd	0,242	nd	0,271	0,251	0,19	nd	nd	nd	19,6	21,2	nd	nd	0,9	nd	60,6	255	114		
19	C	C	nd	nd	0,243	nd	nd	nd	0,96	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd		
20	C	B	0,43	0,415	0,243	0,266	nd	0,251	0,97	24,9	13,3	19,5	nd	77,0	1,3	1,9	nd	55,1	nd	226	126		
21	C	C	0,61	0,416	0,241	0,267	-	-	1,00	15,2	14,2	13,7	-	-	1,1	1,1	-	90,5	-	233	-		

⁽¹⁾Largura a meia altura e distância interplanar corrigidas usando NaCl como padrão interno. Relação Gt/(Hm + Gt), DMC, SE e SI calculados com base nos difratogramas de raios-X. - não detectado e nd não determinado pela baixa intensidade da reflexão; ⁽²⁾Relação com base nos valores de DMC: A = DMCGt(110)/DMCGt(111), B = DMCGt(110)/DMCGt(130) e C = DMCHm(104)/DMCHm(110).

no material de origem, baixas temperaturas, maior grau de umidade e teor de matéria orgânica e valores de pH mais baixos (Schwertmann & Kämpf, 1985; Schwertmann & Taylor, 1989). Considerando o grande número de variáveis, Kämpf & Schwertmann (1983) não observaram correlação entre os teores de Fe₂O₃-total e Fe₂O₃-DCB com a relação Gt/(Gt + Hm). No presente estudo, com a exclusão das amostras 10, 13, 16, 18, 20 e 21, os valores do coeficiente de correlação entre Gt/(Gt + Hm) e Fe₂O₃-total aumentaram de -0,56** para -0,94*** e Fe₂O₃-DCB de -0,58** para -0,93***. Isto indica que, para as demais amostras, o teor de Fe do material de origem foi determinante na formação dos óxidos de ferro.

No geral, os solos desenvolvidos de rochas básicas, principalmente o LR de Capinópolis (MG) (amostra 14), apresentaram os menores valores para a relação Gt/(Gt + Hm) (Quadro 3). O efeito do material de origem sobre a relação Gt/(Gt + Hm) na fração argila também foi reportado por Singh & Gilkes (1992b), que encontraram os maiores valores

para solos originados de rochas ácidas e os menores para solos originados de rochas básicas.

Verificou-se a presença de maghemita (Mh) na fração argila por meio de DRX apenas no LR de Capinópolis (MG) (amostra 14). Identificaram-se também magnetita (Mt) (Fe₂³⁺Fe²⁺O₄) e ilmenita (Fe.TiO₃) nas frações mais grosseiras deste solo. Vários autores relataram a associação entre solos desenvolvidos de rochas básicas e valores baixos de relação Gt/(Gt + Hm) e presença de Mh na fração argila, originada, principalmente, da oxidação da Mt presente nas frações mais grosseiras do solo (Kämpf et al., 1988a; Kämpf et al., 1988b; Fontes & Weed, 1991). A ausência de reflexões típicas de Mh nos difratogramas de raios-X da fração argila do LR de Boa Vista (RR) (amostra 15) pode ser atribuída ao baixo teor de Mt no basalto (Formação Apoteri), conforme observações feitas por Schaeffer (1994). Nos Latossolos do Brasil, a presença de Mh parece estar sempre associada a materiais de origem ricos em Mt (Kämpf et al., 1988b).

Tamanho, forma e superfície específica da Gt e Hm

A distância interplanar (d) dos óxidos de ferro, em várias direções, foi corrigida, utilizando-se NaCl como padrão interno (Quadro 3). A maior dificuldade para medir a posição exata dos picos foi para a Gt(130) e para a Hm(104), dada a proximidade dessas reflexões. O DMC da Gt nas direções (110) e (111) foi similar para algumas amostras. Esse comportamento era esperado, dado o formato isodimensional da Gt de solos dos trópicos úmidos (Schwertmann & Kämpf, 1985; Fontes & Weed, 1991). Por meio de microanálise, utilizando-se a microscopia eletrônica de varredura, foi possível visualizar partículas de óxidos de ferro com formato esférico na fração silte (Figura 1). Para as demais amostras, as partículas de Gt tenderam a crescer mais na direção (110). Os valores de DMC para a Hm foram maiores que os obtidos para a Gt, principalmente na direção (110), o que resultou nos menores valores de superfície específica (SE) para a Hm (Quadro 3). Tal comportamento foi anteriormente verificado por outros autores (Bigham et al., 1978; Curi & Franzmeier, 1984; Schwertmann & Kämpf, 1985; Kämpf et al., 1988b).

Considerando o mesmo material de origem, a Gt de solos desenvolvidos de sedimentos do Grupo Barreiras no Espírito Santo apresentou maior SE que o solo em Roraima (média de 58,1 contra 37,1 m² g⁻¹ para ES e RR, respectivamente). Segundo Gualberto (1984), a Gt presente em Latossolo gibbsítico mostra maior tamanho do cristal na região norte comparado com a região central do Brasil. Da mesma forma, a Gt do LR de Roraima apresenta menor SE que aquela do LR do Triângulo Mineiro. Isto confirma que outros fatores, além do material de origem, sobretudo as condições biopedoclimáticas, são importantes para definir a natureza e as características dos óxidos de ferro no solo.

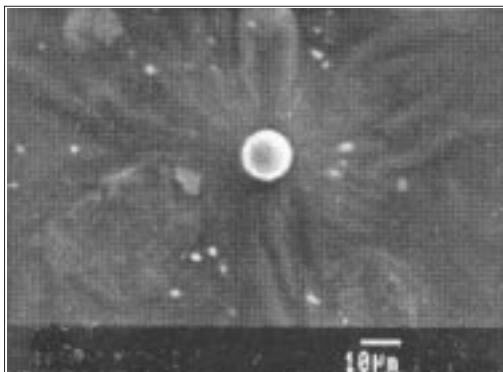


Figura 1. Micrografia (microscópio eletrônico de varredura) de uma partícula de óxido de ferro presente na fração silte do horizonte B do Podzólico Amarelo 3 (amostra 5).

Substituição isomórfica de Fe por Al (SI) e grau de cristalinidade da Gt e Hm

Os valores de SI para a Gt variaram de 0 a 384 mmol mol⁻¹, com média de 218 mmol mol⁻¹, enquanto para a Hm os valores ficaram entre 39 e 126 mmol mol⁻¹, com média de 85 mmol mol⁻¹ (Quadro 3). Alguns trabalhos têm demonstrado a associação entre SI na Gt e Hm (Schwertmann & Kämpf, 1985; Singh & Gilkes, 1992b). Singh & Gilkes (1992b), com base no coeficiente linear da regressão ajustada entre a SI na Gt e Hm (declividade da reta = 0,5), reportaram que a Hm pode acomodar aproximadamente metade do Al presente na Gt em solos onde os minerais coexistem. Por outro lado, Anand & Gilkes (1987) não encontraram relação entre SI na Gt e Hm para amostras de solos bauxíticos da Austrália. Para este estudo, o coeficiente de correlação entre SI na Gt e Hm foi baixo e não-significativo (r = 0,15), reflexo da elevada variabilidade de fatores envolvidos.

Considerando o maior grau de substituição na Gt, obteve-se correlação significativa entre o teor de Al extraído pelo DCB e a SI neste mineral (r = 0,71^{***}). Da mesma forma, obteve-se correlação entre SI e DMC apenas para a Gt na direção (111) (r = -0,80^{***}). A amostra 11 apresentou o maior teor de Gb na fração argila (Quadro 1) e o maior valor de SI na Gt (Quadro 3). O menor valor de DMC no domínio (111) para a Gt desta amostra evidencia a redução do tamanho do óxido com a SI, principalmente na direção do eixo Z (Fitzpatrick & Schwertmann, 1982; Schwertmann e Taylor, 1989). Schwertmann & Kämpf (1985) e Singh & Gilkes (1992b) também observaram relação estreita entre presença de Gb e SI na Gt. Ker (1995) e Netto (1996), trabalhando com várias classes de solos brasileiros, obtiveram valores muito semelhantes para a SI nos óxidos de ferro.

A largura a meia altura (LMH) da reflexão (111) da Gt pode ser usada como indicativo do grau de cristalinidade do mineral. Menores valores de LMH (111) estão associados a Gt de maior grau de cristalinidade, com menor presença de Al na estrutura (menor SI) (Fitzpatrick & Schwertmann, 1982).

Neste estudo, a correlação entre LMH(111) e SI na Gt foi alta e significativa (r = 0,89^{***}). Não foi detectada SI na Gt do PE de Butiá (RS) (amostra 13), apresentando tal amostra menor valor de LMH(111) (Quadro 3). É provável que a ausência de Gb na fração argila (Quadro 1) e SI na Gt seja devida à riqueza das frações do solo em Si (solo com o maior teor de Si total e com predomínio das frações mais grosseiras - 290 g kg⁻¹ de silte e 390 g kg⁻¹ de areia) (Melo, 1998). Por meio de técnicas seletivas de extrações de minerais, DRX e microscopia eletrônica, observou-se o predomínio absoluto de quartzo nestas frações (superior a 940 g kg⁻¹). Mesmo na fração argila, verificaram-se reflexões características de quartzo por DRX, sendo comum a identificação do mineral por microscopia eletrônica (Melo, 1998). A Gb é o

mineral mais estável, quando a concentração de $H_4SiO_4^0$ na solução do solo for menor que $10^{-5.3}$ mol L^{-1} (Lindsay, 1979). A relação inversa entre teor de Si e Gb no solo também foi reportada por outros autores (Curi & Franzmeier, 1984; Rebertus et al., 1986).

Presença de microelementos na estrutura dos óxidos de ferro

Vários autores relataram a presença de microelementos na estrutura dos óxidos de ferro, por meio de substituição isomórfica (Taylor, et al., 1964; Resende, 1976; Schellman, 1983; Singh & Gilkes, 1992b; Ker, 1995). As correlações entre teor de ferro e microelementos extraídos pelo DCB foram altas e significativas (r entre teores de Fe e teores de Ti, Mn, Zn, Pb, Ni e Cr iguais a 0,80***; 0,72***; 0,88***; 0,97***; 0,70*** e 0,78***, respectivamente). Também as correlações significativas entre os microelementos indicam que eles se associam aos óxidos de ferro. O Ti encontra-se geoquimicamente associado a outros cátions tetravalentes, como o Pb, predominando ligações covalentes (Milnes & Fitzpatrick, 1989). O coeficiente de correlação entre Ti e Pb extraídos pelo DCB foi de 0,83***. Apesar das correlações verificadas, os teores totais dos microelementos extraídos pelo HF são bem superiores aos teores obtidos com DCB (Quadro 4). Com o propósito de determinar a extensão da associação dos

microelementos com os óxidos de ferro, Singh & Gilkes (1992b) calcularam um fator de retenção (FR) a partir dos teores totais e obtidos com DCB, utilizando a seguinte expressão:

$$FR \text{ do elemento } y = \frac{\text{Teor de } y \text{ nos óxidos de ferro}}{\text{Teor de } y \text{ na fração argila}} \times \frac{\text{Teor de Fe nos óxidos de ferro}}{\text{Teor de Fe na fração argila}} \times 100$$

A maior afinidade dos óxidos de ferro foi verificada para Cr e Mn, com retenção média de 41,8 e 39,8%, respectivamente (Quadro 5). Pb e Zn tiveram valores intermediários de retenção (retenção média de 29,2 e 27,2%, respectivamente) e Ni e Ti mostraram a menor associação com os óxidos de ferro (retenção média de 7,3 e 8,9%, respectivamente). Os baixos valores de retenção para Ti (Quadro 5) são atribuídos à presença de anatásio na fração argila (Quadro 1). Os óxidos de ferro dos solos do Grupo Barreiras (ES e RR) apresentaram os menores valores de retenção de Ti, associado com os maiores teores de anatásio na fração argila. Por outro lado, os solos menos desenvolvidos (amostras 16 a 21) apresentaram maior afinidade pelo Ti e menor teor de anatásio. A concentração relativa dos minerais de Ti está diretamente relacionada com o grau de

Quadro 4. Teores totais de microelementos extraídos pelo ácido fluorídrico concentrado (HF) e teores extraídos pelo ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) na fração argila de amostras de solo

Amostra	Classe de solo	Horiz.	HF						DCB					
			Cr	Mn	Ni	Pb	Ti	Zn	Cr	Mn	Ni	Pb	Ti	Zn
mg kg ⁻¹														
1	PA 1	B	82,0	88,4	23,6	27,9	18889	53,1	12,4	12,7	0,6	3,6	31,4	11,5
2	PA 1	C	90,8	66,3	26,0	35,6	17105	52,4	18,6	13,0	0,8	1,4	28,0	10,2
3	PA 2	B	103,7	94,8	26,1	62,4	28194	40,4	1,4	0,4	0,4	1,2	12,3	2,3
4	PA 2	C	109,9	53,5	40,5	65,5	20511	51,1	3,9	0,4	0,8	0,3	7,8	1,6
5	PA 3	B	94,0	38,8	21,0	52,0	15466	34,6	16,3	6,9	0,7	2,3	29,8	7,5
6	PA 3	C	94,6	12,9	23,4	107,2	13631	81,9	5,9	2,0	0,3	1,5	10,2	5,6
7	LA 1	B	74,3	90,1	16,9	30,7	18865	72,5	10,9	13,5	0,8	0,5	36,0	11,5
8	LA 2	B	81,4	109,0	16,2	30,3	21946	144,5	8,6	15,2	0,7	1,1	28,4	14,0
9	LA	B	147,4	44,5	27,0	18,1	11598	40,4	11,8	6,2	0,3	0,2	10,8	5,9
10	LU	B	80,8	48,3	30,0	14,1	12544	74,5	59,0	36,9	0,1	8,8	298,3	25,9
11	LE	B	173,7	97,1	12,8	7,8	10911	27,5	93,1	73,9	1,7	8,0	664,8	20,0
12	LE	B	334,7	857,8	92,3	23,4	21208	90,8	298,9	543,3	7,7	16,4	2186,7	31,7
13	PE	B	62,4	259,8	35,8	34,9	6502	191,0	29,2	178,3	3,0	6,7	836,9	21,4
14	LR	B	127,2	678,3	56,1	17,9	14228	57,4	106,2	392,1	6,2	11,9	2074,9	29,9
15	LR	B	51,0	1275,9	94,7	9,7	16039	99,5	24,7	1013,3	8,7	13,9	1753,3	37,6
16	PV	B	76,1	163,0	45,7	18,5	10946	147,5	37,1	46,6	3,9	7,9	1563,8	32,2
17	PV	C	31,9	148,8	13,5	31,5	1274	102,5	10,6	37,2	1,0	0,4	167,0	15,7
18	C	B	15,6	198,8	15,9	24,5	2750	186,0	6,8	76,3	1,4	3,4	282,7	11,4
19	C	C	9,7	318,5	5,5	49,6	2532	36,7	4,0	100,3	0,9	2,5	226,7	12,4
20	C	B	153,3	460,7	170,1	22,3	8880	111,2	121,2	286,9	12,4	8,7	2518,1	36,4
21	C	C	107,6	1233,1	137,2	32,7	7038	100,4	74,0	563,5	10,7	8,5	2703,6	27,7

evolução dos solos. Esses minerais, considerados resistentes no solo, concentram-se, residualmente, com o intemperismo e perda de Fe, Al e, principalmente, Si, acarretando menor participação dos óxidos de ferro no Ti total da fração argila. Os solos desenvolvidos de basalto (amostras 14 e 15) apresentaram valores de retenção acima da média para todos os elementos testados.

Características da gibbsita

Apesar de serem partículas maiores, a TD da Gb do silte foi, em geral, similar à TD da Gb da argila (Quadro 6). A correlação não significativa entre DMC e TD ($r = -0,17$) indicou ser esta característica independente do tamanho das partículas neste estudo. Aparentemente, a TD mostrou-se mais

Quadro 5. Fator de retenção de microelementos pelos óxidos de ferro⁽¹⁾

Amostra	Classe de solo	Horizonte	Cr	Mn	Ni	Pb	Ti	Zn
%								
1	PA 1	B	19,3	18,4	3,3	16,3	0,2	27,6
2	PA 1	C	27,5	26,3	4,3	5,3	0,2	26,1
3	PA 2	B	3,6	1,2	4,4	5,1	0,1	14,6
4	PA 2	C	10,0	2,2	5,2	1,1	0,1	8,5
5	PA 3	B	21,6	22,3	4,0	5,5	0,2	27,1
6	PA 3	C	10,3	25,8	1,8	2,3	0,1	11,3
7	LA 1	B	19,8	20,1	6,0	2,3	0,3	21,3
8	LA 2	B	15,2	20,0	6,0	5,2	0,2	14,0
9	LA	B	21,5	37,3	2,6	2,7	0,2	38,7
10	LU	B	67,5	70,6	0,4	57,5	2,2	32,0
11	LE	B	46,9	66,6	11,2	90,0	5,3	63,5
12	LE	B	79,8	56,6	7,4	62,4	9,2	31,2
13	PE	B	51,6	75,8	9,2	21,1	14,2	12,3
14	LR	B	74,3	51,5	9,8	59,5	13,0	46,5
15	LR	B	44,5	73,0	8,4	132,5	10,1	34,8
16	PV	B	57,0	33,5	10,0	49,6	16,7	25,5
17	PV	C	40,2	30,3	9,1	1,4	15,9	18,6
18	C	B	50,4	44,2	9,8	16,0	11,8	7,0
19	C	C	55,4	42,5	23,2	6,8	12,1	45,4
20	C	B	83,0	65,4	7,6	41,1	29,8	34,4
21	C	C	78,6	52,2	8,9	29,5	43,9	31,5

⁽¹⁾Cálculo segundo fórmula apresentada por Singh & Gilkes (1992b).

Quadro 6. Características da gibbsita com base nos difratogramas de raios-X de amostras da fração argila desferrificada e temperatura de desidroxilação (TD) do mineral nas frações argila e silte⁽¹⁾

Amostra	Classe de solo	Horizonte	Reflexão	d	LMH	DMC	TD ⁽²⁾		
							Argila S/T	DCB	Silte S/T
				nm	°2θ	nm	°C		
3	PA 2	B	(002)	0,4846	0,071	112,5	266	260	-
4	PA 2	C	(002)	0,4849	0,078	101,5	273	266	258
10	LU	B	(002)	0,4851	0,125	63,6	281	279	285
			(110)	0,4383	0,130	61,5			
11	LE	B	(002)	0,4846	0,141	56,6	292	294	288
			(110)	0,4370	0,207	38,6			
12	LE	B	(002)	0,4850	0,104	76,5	270	276	258
14	LR	B	(002)	0,4841	0,135	59,2	275	281	258
			(110)	0,4375	0,274	29,1			
16	PV	B	(002)	0,4836	0,082	97,0	283	277	269
17	PV	C	(002)	0,4851	0,090	88,0	294	294	281
20	C	B	(002)	0,4841	0,040	199,7	279	281	288
21	C	C	(002)	0,4839	0,048	165,2	283	281	273

⁽¹⁾d e LMH, distância interplanar e largura a meia altura corrigidas usando o n-octacoseno como padrão interno e DMC, diâmetro médio do cristal; ⁽²⁾Temperatura de desidroxilação medida no pico endotérmico da gibbsita (ATD) em amostras das frações argila e silte sem tratamento e após o tratamento com ditonito-citrato-bicarbonato (DCB) para a fração argila. - não detectado.

relacionada com teor de Gb na amostra ($r = 0,75^*$). Com exceção da amostra 3, verificou-se a presença de Gb tanto na fração argila como no silte.

Com relação aos óxidos de ferro (Quadro 3), o DMC da Gb foi consistentemente superior (Quadro 6). Outros autores, utilizando a mesma técnica de determinação do DMC, encontraram valores semelhantes, sendo as partículas de Gb maiores que as dos óxidos de ferro (Fontes, 1988; Netto, 1996). Por meio de microscopia eletrônica, verificou-se que o formato da Gb para as frações argila e silte foi diferente (Figura 2). O mineral na

fração argila apresentou o formato de pequenas placas retangulares e, na fração silte, verificou-se a tendência de formato esférico.

CONCLUSÕES

1. A goethita (Gt) foi o principal óxido de ferro da fração argila dos solos. Apenas para os solos desenvolvidos de basalto e arenito, verificou-se o predomínio de hematita (Hm). Os solos do Grupo

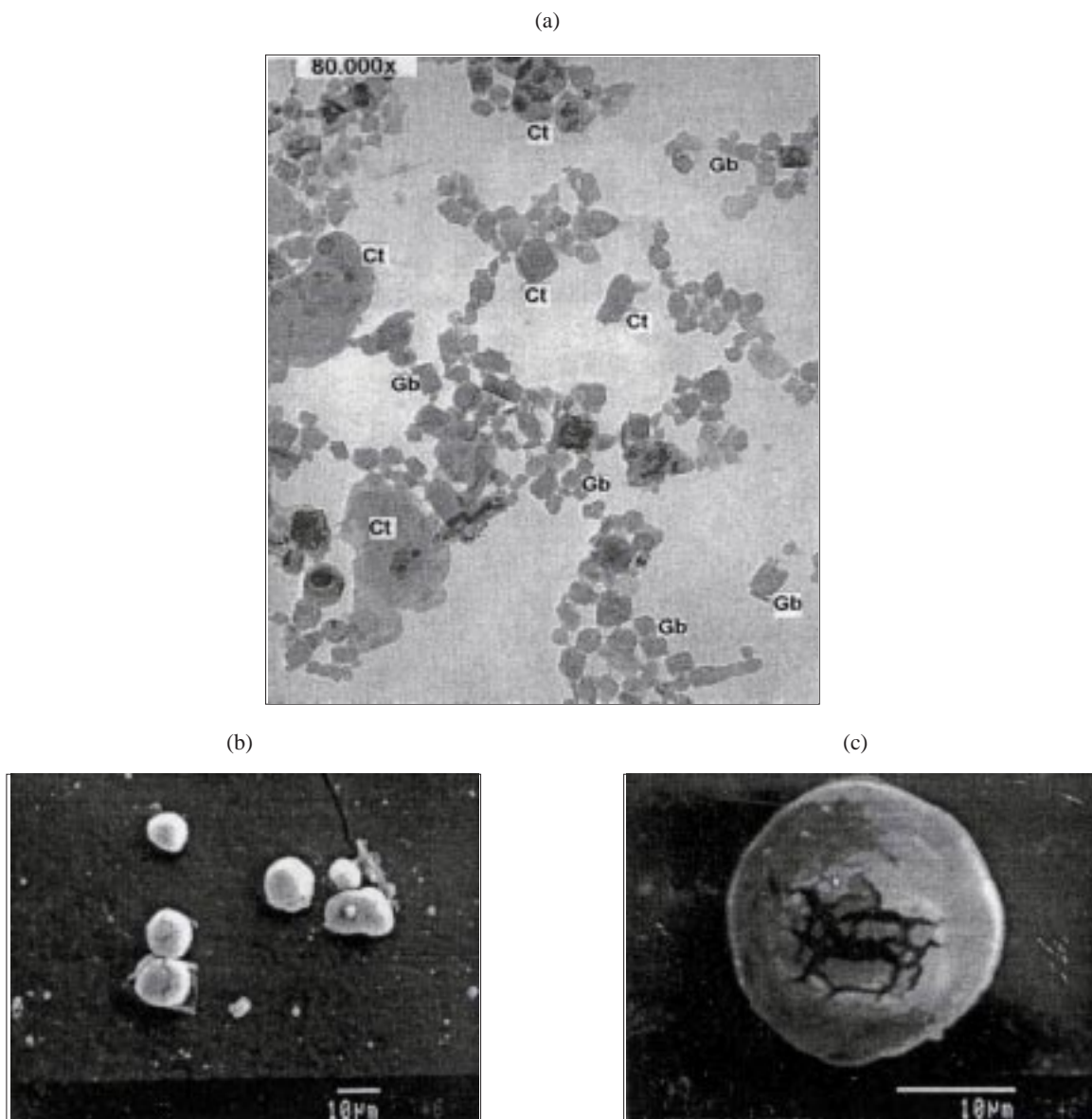


Figura 2. Micrografias de partículas de gibbsita do Latossolo Vermelho-Escuro (amostra 11) presentes nas frações argila (microscópio eletrônico de transmissão) (a) e silte (microscópio eletrônico de varredura) (b e c).

Barreiras (ES e RR) apresentaram os menores teores de óxidos de ferro mais cristalinos em decorrência do intenso processo de desferrificação sofrido pelos sedimentos. Obteve-se correlação significativa e inversa entre teores de Fe_2O_3 e água extraídos pelo ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), indicando que os ambientes mais ricos em Fe favorecem a formação preferencial de Hm.

2. A substituição isomórfica de Fe por Al (SI) na Gt foi cerca de três vezes superior à da Hm. A Hm apresentou menor valor de superfície específica que a Gt, refletindo os maiores valores de diâmetro médio do cristal para a Hm.

3. Os óxidos de ferro são importantes fontes de microelementos, fato comprovado pelo altos coeficientes de correlação entre teores de Fe e teores de Ti, Mn, Zn, Pb, Ni e Cr extraídos pelo DCB.

4. Na fração argila, a gibbsita apresentou tamanho maior que os óxidos de ferro e formato de pequenas placas retangulares, enquanto, na fração silte, verificou-se a tendência de formato esférico.

LITERATURA CITADA

- ANAND, R.R.; GILKES, R.J.; ARMITAGE, T.M. & HILLER, J.W. Feldspar weathering in lateritic saprolite. *Clays Clay Miner.*, 33:31-43, 1985.
- ANAND, R.R. & GILKES, R.J. Iron oxides in lateritic soils from Western Australia. *J. Soil Sci.*, 38:607-622, 1987.
- BIGHAM, J.M.; GOLDEN, D.C.; BOWEN, L.H.; BUOL, S.W. & WEED, S.D. Iron oxide mineralogy of well-drained Ultisols and Oxisols: I. Characterization of iron oxides in soil clays by Mössbauer spectroscopy, X-ray diffractometry, and selected chemical techniques. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:816-825, 1978.
- BRINDLEY, G.W. & WAN, H.M. Use of long alcohols and alkanes for calibration of long spacings from layer silicates, particularly Clay Miner. *Clays Clay Miner.*, 22:313-317, 1974.
- CURI, N. Lithosequence and toposequence of Oxisols from Goiás and Minas Gerais states, Brazil. West Lafayette, Purdue University, 1983. 158p. (Tese de Doutorado)
- CURI, N. & FRANZMEIER, D.P. Toposequence of Oxisols from the Central Plateau of Brazil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:341-346, 1984.
- FABRIS, J.D.; RESENDE, M.; SILVA, E.G. & COEY, J.M. Iron oxides in two Oxisols from the Brazilian Coastal Plain. *J. Soil Sci.*, 36:543-550, 1985.
- FITZPATRICK, R.W. & SCHWERTMANN, U. Al-substituted goethite – An indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. *Geoderma*, 27:335-347, 1982.
- FONTES, M.P.F. Iron oxide mineralogy in some Brazilian Oxisols. West Lafayette, Purdue University, 1988. 175p. (Tese de Doutorado)
- FONTES, M.P.F. & WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55:1143-1149, 1991.
- GRANT, W.H. Chemical weathering of biotite-plagioclase gnaiss. *Clays Clay Miner.*, 12:455-463, 1964.
- GUALBERTO, V. Caracterização física, química e mineralógica de alguns Latossolos, com altos teores de ferro, da Amazônia e do Planalto Central. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1984. 67p. (Tese de Mestrado)
- HSU, P.H. Aluminium oxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Minerals in soil environments*. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.331-378.
- JACKSON, M.L. *Soil chemical analysis - advanced course*. Madison, Prentice-Hall, 1979. 895p.
- JUO, A.S.R. Mineralogical characteristics of Alfisols and Ultisols. In: THENG, B.K.G., ed. *Soils with variable charge*. Lower Hutt, New Zealand Society of Soil Science, 1980. p.69-86.
- KÄMPF, N.; KLANT, E & SCHNEIDER, P. Óxidos de ferro em Latossolos do Brasil sudeste e sul. 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, Serviço Nacional de Levantamento e Classificação do Solo, 1988a. p.153-183.
- KÄMPF, N.; RESENDE, M. & CURI, N. Iron oxides in Brazilian soils. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 8, Curitiba, 1988. Anais. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Universidade Federal do Paraná, 1988b. p.71-77.
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5 M NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. *Clays Clay Miner.*, 30:40-408, 1982.
- 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.
- KER, J.C. Mineralogia, sorção e desorção de fosfato, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1995. 181p. (Tese de Doutorado)
- KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. New York, John Wiley & Sons, 1954. 716p.
- 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, 1986. p.1-12.
- LINDSAY, W.L. *Chemical equilibria in soils*. New York, John Wiley & Sons, 1979.
- 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. Relação entre a reserva de solos e a produção e nutrientes em povoamentos de *Eucalyptus saligna* Smith, no Rio Grande do Sul. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1994. 145p. (Tese de Mestrado)
- 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.; 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.
- MILNES, A.R. & FITZPATRICK, R.W. Titanium and zirconium minerals. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Minerals in soil environments*. Madison, Soil Science Society of America, 2.ed., 1989. p.1131-1206.
- NETTO, A.R. Influência da mineralogia da fração argila sobre propriedades físico-químicas de solos brasileiros. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1996. 144p. (Tese de Mestrado)
- NETTO, A.R. & FONTES, M.P.F. Processo de cálculo do ângulo entre os planos hkl de hematita e goethita. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DO SOLO, 25, Viçosa, 1995. Anais. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1995. p.277-279.
- NORRISH, K. & TAYLOR, M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. *J. Soil Sci.*, 12:294-306, 1961.
- REBERTUS, R.A.; WEED, S.B. & BUOL, S.W. Transformations of biotite to kaolinite during saprolite-soil weathering. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50:810-819, 1986.
- RESENDE, M. Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of Central Plateau of Brazil. West Lafayette, Purdue University, 1976. 237p. (Tese de Doutorado)
- SANTANA, D.P. Soil formation in a toposequence of Oxisols from Patos de Minas region, Minas gerais state, Brazil. West Lafayette, Purdue University, 1984. 129p. (Tese de Doutorado)
- SANTOS, A.R. Caracterização mineralógica e avaliação da reserva mineral de alguns nutrientes, em solos sob eucalipto, da região do Vale do Rio Doce. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1993. 97p. (Tese de Mestrado)
- SCHAEFER, C.E.R.G. Soils and paleosols from northeastern Roraima, north Amazonia: Geomorphology, genesis and landscape evolution. Reading, University of Reading, 1994. 353p. (Tese de Doutorado)
- SCHELLMAN, W. Geochemical principles of lateritic nickel ore formation. In: *Lateritisation processes*. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON LATERITISATION PROCESSES, 2., São Paulo, 1983. Anais. São Paulo, Instituto Astronômico e Geofísico, Universidade de São Paulo, 1983. p.119-135.
- SCHULZE, D.G. The influence of aluminium on iron oxides. VIII – unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. *Clays Clay Miner.*, 32:36-44, 1984.
- SCHWERTMANN, U. The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals. *Adv. Soil Sci.*, 1:171-200, 1985.
- SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R.W.; TAYLOR, R.M. & LEWIS, D.G. The influence of aluminium on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al-substituted hematites. *Clays Clay Miner.*, 29:269-276, 1979.
- SCHWERTMANN, U. & KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of Southern and Central Brazil. *Soil Sci.*, 139:344-350, 1985.
- SCHWERTMANN, U. & LATHAM, M. Properties of iron oxides in some New Caledonian Oxisols. *Geoderma*, 39:105-123, 1986.
- 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 of America, 1989. p.380-427.
- 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, 1992a.
- SINGH, B. & GILKES, R.J. Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of south-western Australia. *J. Soil Sci.*, 43:77-98, 1992b.
- TAIT, J.M.; VIOLANTE, A. & VIOLANTE, P. Coprecipitation of gibbsite and bayerite with nordstrandite. *Clay Miner.*, 18:95-99, 1983.
- 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.
- TAYLOR, R.M. Non-silicate oxides and hydroxides. In: NEWMAN, A.C.D., ed. *Chemistry of clays and clay minerals*. London, Mineralogical Society, 1987. p.129-201.
- TAYLOR, R.M.; MCKENZIE, R.M. & NORRISH, K. The mineralogy and chemistry of manganese in some Australian soils. *Aust. J. Soil Res.*, 2:235-248, 1964.
- TORRENT, J. & CABEDO, A. Sources of iron oxides in reddish brown soil profiles from calcarenites in Southern Spain. *Geoderma*, 37:5766, 1986.