

MARCELO METRI CORRÊA

**ÓXIDOS DE FERRO E TIPIFICAÇÃO DE CAULINITAS
NA GÊNESE DE SOLOS COESOS DO AMBIENTE DOS
TABULEIROS COSTEIROS**

Tese apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Programa de Pós-
Graduação em Solos e Nutrição de
Plantas, para a obtenção do título de
Doctor Scientiae

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2005

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

C824o
2005

Corrêa, Marcelo Metri, 1972-

Óxidos de ferro e tipificação de caulinitas na gênese
de solos coesos do ambiente dos tabuleiros costeiros
/ Marcelo Metri Corrêa. – Viçosa : UFV, 2005.
xi, 194f. : il. ; 29cm.

Orientador: João Carlos Ker.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de
Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Solos - Manejo. 2. Solos de planície costeira.
3. Solos - Formação. 4. Mineralogia do solo.
5. Caulinita. 6. Óxidos de ferro. I. Universidade Federal de
Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 631.4

MARCELO METRI CORRÊA

**ÓXIDOS DE FERRO E TIPIFICAÇÃO DE CAULINITAS
NA GÊNESE DE SOLOS COESOS DO AMBIENTE DOS
TABULEIROS COSTEIROS**

Tese apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Programa de Pós-
Graduação em Solos e Nutrição de
Plantas, para a obtenção do título de
Doctor Scientiae

APROVADA: 25 de abril de 2005.

Prof. Maurício P. F. Fontes
(Conselheiro)

Prof. Nilton Curi
(Conselheiro)

Prof. Raphael B. A. Fernandes

Prof. Paulo Emílio F. da Motta

Prof. João Carlos Ker
(Orientador)

*A Cristo, pela ajuda espiritual
Aos meus pais e irmãos
À minha esposa Cristina
Ao grande Davi,
Ao João Victor e ao futuro novo sobrinho.*

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial a meus pais, pelo amor, pelo apoio e pela dedicação. À minha esposa Cristina, Davi, Dona Nenem, Toni, Marcinho, Marcia, Marcio, Ninha e Zé Nilton, pela companhia, compreensão e apoio.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Solos, pela oportunidade de realização deste curso.

À CAPES e também ao seu programa de PDEE, pela concessão da bolsa de doutoramento e doutoramento “sandwich”, possibilitando a concretização deste trabalho junto a um excelente grupo de pesquisa.

Ao professor João Ker, pela orientação de longa data, ensinamentos, apoio, amizade e pela compreensão nos momentos difíceis.

Aos orientadores e grandes amigos espanhóis, professores Vidal Barrón e José Torrent, pela amizade, sensibilidade, disponibilidade, constante dedicação no dia-a-dia do laboratório e pela troca de experiências.

Ao professor Maurício Fontes pela paciência, pela orientação e constante disponibilidade, que me possibilitaram um enorme ganho de conhecimento.

Aos professores Nilton Curi, Rafael Bragança e Paulo Emílio, pela serenidade e valiosa contribuição.

Ao professor Carlos Ernesto, pela amizade e auxílio na descrições micromorfológicas dos solos.

Aos eternos amigos Thiago, Cicília, Danusa, Ediglei, Eliane, Oldair, Paulo Gabriel, Agna, Maurício, Filipão e Karina pelo convívio e apoio.

BIOGRAFIA

MARCELO METRI CORRÊA, filho de Ivonilzo Corrêa da Silva e Conceição de Maria Metri Corrêa, nasceu em 25 de dezembro de 1972, em Recife – PE.

Graduado em Agronomia pela Universidade Federal Rural de Pernambuco, em 1997 iniciou o curso de Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas na Universidade Federal de Viçosa, obtendo o título de *Master Scientiae* em 1999.

No período de 1999 a março de 2001, foi bolsista de Desenvolvimento Científico Regional (DCR) pelo CNPq na Universidade Federal Rural de Pernambuco, onde realizou trabalhos relacionados ao aproveitamento hídrico para desenvolvimento de agricultura de pequena escala, sob condições de escassez de água e susceptibilidade à salinização no semi-árido nordestino.

Em abril de 2001, iniciou o Curso de Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas, na Universidade Federal de Viçosa. De setembro de 2003 a julho de 2004, realizou estágio “Doutorado Sandwich” na Unidade de Edafologia, pertencente ao Departamento de Ciencias y Recursos Agrícolas y Forestales da Universidad de Córdoba, Espanha, por intermédio do programa PDEE/CAPES, onde efetuou trabalhos relacionados com a presente tese.

ÍNDICE

RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	x
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
CAPÍTULO 1	
1. REFERENCIAL TEÓRICO.....	4
1.1. Tabuleiros Costeiros do Grupo Barreiras.....	4
1.2. Fragipã.....	6
1.3. Gênese dos fragipãs.....	7
1.4. Horizontes coesos: conceituação e abordagem pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS).....	9
1.5. Gênese dos horizontes coesos.....	11
1.6. Óxidos de ferro.....	12
1.7. Caulinitas.....	15
1.8. Método de Rietveld no estudo de argilominerais de solo.....	18
2. BIBLIOGRAFIA.....	22
CAPÍTULO 2 – Genese de horizontes coesos e fragipã de solos do ambiente Tabuleiros Costeiros	
RESUMO.....	32
ABSTRACT.....	34
1. INTRODUÇÃO.....	35
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	38
2.1. Descrição dos locais de coleta das amostras de solo.....	38
2.2. Análises física e química de rotina.....	38
2.3. Outras análises físicas.....	40
2.3.1. Relação argila grossa/argila fina.....	40
2.3.2. Caracterização espectral.....	41

2.3.3. Determinação da relação hematita/(hematita + goethita).....	42
2.3.4. Superfície específica.....	43
2.4. Outras análises químicas.....	43
2.5. Análises mineralógicas.....	44
2.5.1. Identificação dos componentes da TFSA.....	44
2.5.2. Susceptibilidade magnética.....	44
2.6. Microscopia eletrônica de varredura.....	44
2.7. Análise micromorfológica.....	45
2.8. Análise sedimentológica.....	45
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
3.1. Caracterização morfológica.....	46
3.2. Características físicas.....	49
3.3. Características químicas.....	57
3.3.1. Análise de rotina.....	57
3.3.2. Fe, Si e Al extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) e por oxalato ácido de amônio.....	62
3.3.3. Digestão sulfúrica.....	71
3.4. Caracterização mineralógica.....	75
3.4.1. Composição da TFSA.....	75
3.5. Índice de avermelhamento e diagrama de cromaticidade.....	80
3.6. Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura e micromorfologia dos solos estudados.....	84
4. CONCLUSÕES.....	95
5. BIBLIOGRAFIA.....	97
CAPÍTULO 3 – Propriedades cristalográficas de caulinita de solos do ambiente Tabuleiros Costeiros	
RESUMO.....	104
ABSTRACT.....	106
1. INTRODUÇÃO.....	108
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	110
2.1. Descrição dos locais de coletas das amostras de solo.....	110
2.2. Análises físicas e químicas.....	110
2.3. Análises mineralógicas.....	112
2.3.1. Identificação dos componetes por difratometria de raios-X.....	112
2.3.2. Análise quantitativa dos componentes da fração argila pelo método de Rietveld.....	113
2.3.3. Análise quantitativa da hematita e goethita (análise de referência).....	114
2.3.4. Estimativa da dimensão média do cristalito (DMC) e microtensões ($\sqrt{\langle e^2 \rangle}$).....	115
2.3.5. Superfície específica e análises de fractal.....	117
2.4. Grau de desordem estrutural da caulinita da fração menor que 0,2 μm	118
2.5. Microscopia eletrônica.....	120

RESUMO

CORRÊA, Marcelo Metri, D.S. Universidade Federal de Viçosa, abril de 2005.
Óxidos de Ferro e Tipificação de Caulinitas na Gênese de Solos Coesos do Ambiente dos Tabuleiros Costeiros. Orientador: João Carlos Ker. Conselheiros: Maurício Paulo Ferreira Fontes e Nilton Curi.

Com o objetivo de caracterizar e avaliar os possíveis mecanismos de formação de horizonte coeso e fragipã de solos do Ambiente Barreiras foram coletados perfis de Argissolos Vermelhos, Amarelos e Acinzentados, assim como Espodossolos, em três toposseqüências. Suas amostras foram analisadas física, química, mineralógica e micromorfológicamente, com prioridade para a caracterização cristaloquímica dos óxidos de ferro e das caulinitas. Os principais resultados encontrados foram: a) os teores de Fe, Si e Al extraídos por DCB e oxalato, e suas relações, sugerem que a gênese dos horizontes coesos não se deve a presença de agentes cimentantes; b) as análises químicas, físicas e micromorfológica indicam que a gênese dos horizontes coesos deve-se ao maior conteúdo de argilas muito finas, principalmente menores que 0,2 μm , translocadas entre horizonte ou dentro do mesmo horizonte, como argila dispersa; c) a análise dos espectros de DRX, aplicando-se o método de Rietveld, sugere a coexistência de caulinitas com caráter triclinico e caulinitas com caráter monoclinico; d) por meio de modelo matemático adequado e características dos espectros de DRX (forma, largura a meia altura, etc.) foi possível estimar a dimensão média do cristalito no plano

001 das caulinitas estudadas; e) as caulinitas menores que 0,2 μm apresentaram morfologia diferente e correlacionada com o material de origem, sendo observadas partículas predominantemente euedrais hexagonais naqueles solos derivados de rochas do Pré-Cambriano, e predominantemente esféricas, naqueles desenvolvidos de sedimentos do Grupo Barreiras; f) o valor médio de substituição isomórfica de Fe por Al (SI) das goethitas foi de 0,27 mol mol⁻¹, sendo condizentes com os valores estimados por modelos matemáticos propostos pela literatura científica, indicando a necessidade de realização de novos estudos com a finalidade de se demonstrar a existência de relações entre os parâmetros cristalográficos de goethitas naturais e suas propriedades químicas.

ABSTRACT

CORRÊA, Marcelo Metri, D.S. Universidade Federal de Viçosa, april, 2005.
Iron Oxides and kaolinite characterization and genesis of hardsitting soil form “Tabuleiros Costeiros”. Adviser: João Carlos Ker. Committee Members: Maurício Paulo Ferreira Fontes and Nilton Curi.

Aiming to characterize and evaluate the possible formation mechanisms of the cohesive horizon and fragipan of the soils in Barreiras environment, some profiles were collected from Albaquults, Rhodudults and Hapludults as well as Spodosols at three toposequences. The physical, chemical, mineralogical and micromorphological analyses were performed for their samples, with priority for the crystallochemical characterization of the iron and kaolinite oxides. The main results were: a) the contents of Fe, Si and Al extracted from DCB and oxalate as well as their relationships rather suggest that the genesis of the cohesive horizons is not due the presence of cementing agents; b) the chemical, physical and micromorphological analyses indicate the genesis of the cohesive horizons to be due to the highest content of very fine clays, mainly smaller than 0.2 m, that translocated either among horizons or inside of the same horizon as dispersed clay; c) the analysis of DRX spectra, by application of the Rietveld method suggests the coexistence of the triclinic-characterized kaolinites and monoclinic-characterized kaolinites; d) the use of the appropriate mathematical model and the DRX spectra characteristics (form, width at half-height, etc.) made possible to estimate the average dimension of the crystallite on the plan

001 of the studied kaolinites; and) the kaolinites smaller than 0.2 μm showed different morphology and were correlated with the parent material, as shown by the predominantly hexagonal euhedral particles which were observed in those soils derived from Pre-Cambrian rocks, as well as the predominantly spherical ones in those soils developed from Barreiras Group sediments; f) the average value of isomorphic substitution of Fe by Al of the goethites was 0.27 mol mol⁻¹, in disagreement with the values estimated by the mathematical models proposed in the scientific literature. This indicates the need for further studies targeted at demonstrating the existence of relationships between the crystallographic parameters of natural goethites and their chemical properties.

1. INTRODUÇÃO GERAL

Argissolos e Latossolos Amarelos coesos, desenvolvidos a partir de sedimentos do Grupo Barreiras ou correlatos, encontram-se distribuídos por quase toda a faixa costeira do Brasil, desde o Rio de Janeiro até o Amapá, em superfícies tabulares, outrora florestadas, genericamente denominadas Tabuleiros Costeiros. Estes solos também ocupam grandes áreas no médio e baixo vale do Rio Amazonas e seus afluentes, nos estados do Maranhão e Piauí. Estima-se em cerca de 200.000 km² a área de domínios desses solos no País, em que fração expressiva dessa área encontra-se nos estados da Bahia, Espírito Santo e Minas Gerais.

O uso desses solos vem sendo realizado desde a colonização dos portugueses, inicialmente em sítios com mangueiras, jaqueiras e coqueiros, abacaxi e culturas de subsistência. Posteriormente, a cultura da cana-de-açúcar e, mais recentemente, culturas como café, mamão, laranja e eucalipto foram instaladas em seu domínio. Destaque pode ser dado a esta última cultura, que vem ganhando vulto e substituindo áreas anteriormente utilizadas com pastagens, sobretudo naquelas áreas de reduzido ou com ausência de déficit hídrico. Somente no Sul da Bahia estima-se em mais de 200.000 hectares a área plantada com *Eucalyptus grandis* por empresas florestais visando à transformação em celulose, com previsão de expansão para cerca

de 300.000 ha até o final de 2005¹. Esta grande incorporação de áreas com eucalipto bem como a necessidade de expansão para atender às demandas das empresas produtoras de celulose, tem acarretado a aquisição de novas áreas, agora em regiões com períodos secos mais pronunciados.

A não entrada em larga escala de culturas como soja, a baixa produtividade da cana-de-açúcar e a longevidade relativamente pequena de culturas perenes, como o citrus (12 anos na Bahia contra 30 anos em São Paulo) têm merecido a menção de que esse solo possa ser um fator limitante. Neste contexto, os fatores restritivos mais mencionados são sua baixa fertilidade e a presença de horizontes subsuperficiais endurecidos, que reduzem a profundidade efetiva do solo e o desenvolvimento radicular das culturas.

O endurecimento é, normalmente, constatado no horizonte A e topo do B dos Latossolos Amarelos (LA) e Argissolo Amarelo (PA), quando secos, e é tão expressivo que mereceu a adoção do atributo “coeso” como critério distintivo no terceiro nível categórico para os LA no atual Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS), assim como nos esboços das classificações que o precederam. Apesar de os Tabuleiros Costeiros serem considerados uma área muito homogênea quanto ao recurso solo e seu amplo domínio de PA e LA, a ocorrência de Argissolos Acinzentados e Espodossolos, ambos com fragipã, bem como Plintossolo ou Argissolo plíntico, podem apresentar papel importante no armazenamento de água de algumas áreas dos Tabuleiros.

Embora vários estudos tenham sido direcionados à gênese da coesão de LA, PA e PAC de Tabuleiros Costeiros, muitos resultados obtidos são pouco conclusivos e outros são contraditórios. Além disto, muitos foram realizados com horizontes atípicos, tendo, como consequência, a geração de dados não representativos. Isto vale tanto no que se refere à gênese destes solos, como também na aplicação direta e imediata do conhecimento adquirido para o direcionamento de práticas de preparo do solo, particularmente aquelas relacionadas à profundidade de subsolagem e necessidade de adaptação de equipamentos agrícolas indispensáveis para o rompimento da camada coesa (ou parte dela). Este conhecimento pode contribuir para melhor implantação e melhor desenvolvimento de culturas nas áreas de ocorrência de solos dessa

¹ Informação pessoal do Dr. Sebastião Andrade – Aracruz Celulose – SA.

natureza, como o eucalipto (BA, ES e MG), citros (SE) e cana-de-açúcar (PE, AL, RJ e ES).

Além disso, merece destaque a carência de trabalhos relacionados à gênese e comportamento de fragipãs, duripãs, ortsteins e horizontes plácicos, muito comuns em áreas deprimidas dentro do domínio dos LA e PA coesos. Tais áreas, popularmente referenciadas como “mussunungas” (solos arenosos que acumulam água), ocupam áreas expressivas no Sul da Bahia e Norte do Espírito Santo e, invariavelmente, vêm sendo restringidas para exploração agrícola, sobretudo com eucalipto.

O objetivo do presente trabalho foi realizar uma avaliação física, química, mineralógica e micromorfológica dos solos vermelhos e amarelos coesos em região dos Tabuleiros Costeiros do Brasil, bem como avaliar os possíveis mecanismos físicos, químicos e mineralógicos, que promovem a coesão temporária dos solos e a ocorrência de fragipãs.

CAPÍTULO 1

1. REFERENCIAL TEÓRICO

1.1. Tabuleiros Costeiros do Grupo Barreiras

O termo "Barreiras" foi utilizado pela primeira vez em 1902 por Branner, para indicar as camadas variegadas, que ocorrem na forma tabular e afloram nas diversas barreiras ao longo da costa brasileira (MABESSONE et al., 1972). Mais tarde, o termo foi tomado como conotação estratigráfica, surgindo, então, termos mais amplos como Série Barreiras, depois Formação Barreiras e, finalmente, Grupo Barreiras (BIGARELLA & ANDRADE, 1964). Tal grupo geológico é encontrado em quase toda a costa brasileira, distribuindo-se desde o Estado do Amapá até o Rio de Janeiro, ocupando, ainda, grande extensão de terras no vale do rio Paraíba do Sul (SP), do médio e baixo rio Amazonas, do semi-árido de Pernambuco e Bahia e do médio Jequitinhonha (MG).

Os Tabuleiros Costeiros constituem uma unidade geomorfológica posicionada no sentido norte-sul, com largura variando entre 20 e 120 km e altitude de 20 a pouco mais de 120 m, emoldurando os terrenos cristalinos (principalmente rochas gnáissicas e graníticas) que se erguem para o interior dando início ao Planalto Brasileiro (DNPM, 1984). O relevo caracteriza-se por uma topografia plana, dissecada por vales profundos de encostas com forte

declive, podendo chegar a suave ondulado e ondulado nas áreas onde ocorreram forte dissecamento (EMBRAPA, 1977; OLIVEIRA et al. 1992; REZENDE, 2000). A drenagem é densa e paralela, seguindo as linhas estruturais e a inclinação geral dos tabuleiros para o mar (BRASIL, 1983).

Dependendo da localidade, os sedimentos correlatos aos do Grupo Barreiras recebem nomes distintos, embora sejam constituídos por materiais argilosos, argilo-arenosos ou arenosos, bastantes intemperizados, tipicamente cauliniticos e pobres em ferro. Como exemplo, no Estado do Amazonas, tais sedimentos pertencem à Formação Alter do Chão (SCHOBENHAUS et al., 1984), enquanto nas áreas semi-áridas de Pernambuco e Bahia, pertencem à Formação Serra dos Martins (BRASIL, 1973; MABESSONE, 1966).

Algumas áreas dos Tabuleiros Costeiros apresentam intrusões de rochas ígneas, ocasionando forte influência nas propriedades físicas, químicas e morfológica dos solos, principalmente na cor (EMBRAPA, 1978; MOREAU, 2001). MABESSONE (1966) descreveu a presença de intrusões de rochas ígneas (traquitos e outros materiais) na Formação Cabo, Sul de Recife – PE, que é constituída por conglomerados com grande fração de feldspatos frescos e semi-alterados, estando muitas vezes sob materiais do Grupo Barreiras (Estado de Alagoas). No Sul da Bahia, BRASIL (1987) descreveu a presença de grande quantidade de batólitos leuco e mesocráticos do Pré-Cambriano.

Os solos predominantes na região dos Tabuleiros Costeiros são, principalmente, os Latossolos e Argissolos Amarelos, encontrando-se também, em menor expressão, os Espodossolos, Argissolos Acinzentados, Neossolos Quartzarênicos e Plintossolos (BRASIL, 1976; OLIVEIRA et al, 1992; EMBRAPA, 1995; JACOMINE, 1996). Todos apresentam baixa fertilidade natural, em razão de sua origem a partir de sedimentos pré-intemperizados, com baixa reserva em nutrientes. Os LA e PA são solos profundos com seqüência de horizontes A-Bw (Latosolos) e A-Bt (Argissolos), com características pedogenéticas semelhantes, tais como: horizonte B espesso, com pouca diferenciação de subhorizontes, ausência ou pouca presença de minerais primários facilmente intemperizáveis, baixa relação silte/argila e mesma composição mineralógica (ACHÁ-PANOSO, 1976; BRASIL, 1973; EMBRAPA, 1995; MOREAU, 2001). De acordo com UFV (1984), tal similaridade é função da natureza essencialmente caulinitica e quartzosa dos sedimentos que os originaram, que, por serem estáveis, não sofreram fortes

modificações com a pedogênese posterior. Ambos os solos podem apresentar-se coesos em subsuperfície, normalmente no topo do horizonte B (JACOMINE, 1996).

Os Espodossolos são solos bastante arenosos, com seqüência de horizontes A-E-Bh-Bsx, podendo em algumas áreas, como no Sul da Bahia (MOREAU, 2001), aparecerem como *bisequum* (seqüência A-E-Bh-Bs-2A-E-Bh). O fragipã, normalmente presente nesta classe de solo, ocorre a uma profundidade variando de 80 a 100 cm. São solos encontrados, principalmente, nas áreas abaciadas (pseudo-dolinas) dos tabuleiros, muito próximos ou inseridos nas regiões latossolizadas e, ou podzolizadas (JACOMINE, 1974; MOREAU, 2001). MELO e SANTOS (1996) descreveram uma toposseqüência de Latossolos para Espodossolos dos tabuleiros costeiros de Pernambuco e sugeriram que a perda acentuada de argila e a ação de agentes cimentantes são as principais razões para tal evolução.

Na região da Amazônia, a topossequência Latossolo-Espodossolo foi atribuída à progressiva perda de argila decorrente de reações de dissolução (CHAUVEL, 1982; LUCAS et al., 1984; MAFRA et al., 2002) ou a ocorrência de sedimentos arenosos de origem fluvial, depositados nas bordas das colinas latossolizadas (KLINGE, 1965). MAFRA et al. (2002) descrevem que a formação dos Espodossolos está associada às areias brancas hidromórficas que circundam as colinas, que seriam produtos de perdas de argila por acidólise (dissolução de caulinita).

1.2. Fragipã

O termo fragipã (latim *fragilis* = frágil) foi proposto por G. D. Smith, em 1946 (GROSSMAN & CARLISLE, 1969) para representar os horizontes, anteriormente denominados "duro-pan" (Carr, 1909, citado por GROSSMAN & CARLISLE, 1969), "silte-pan" (WINTERS, 1942), "sílica duro-pan" (WINTERS, 1942) e, até mesmo, "camada X" (WINTERS, 1942). Posteriormente, este termo foi adotado pela Soil Taxonomy (EUA, 1999) e por outros sistemas de classificação de solos (EMBRAPA, 1999; CANADA, 1978).

Inicialmente, o fragipã foi definido como um horizonte compacto com grande influência no desenvolvimento de raízes de plantas e na dinâmica de água no solo (Carr, 1909, citado por GROSSMAN & CARLISLE, 1969). Pouco

se sabia sobre suas características e gênese. Com o início das pesquisas desses horizontes, grande volume de dados foi gerado, possibilitando a WINTERS (1942) refinar tal definição com descrições de amplitudes de cor e textura, estrutura atribuída como maciça, além da consistência descrita como dura, a extremamente dura quando seco e quebradiça quando úmido. O autor relata também que tais solos ocorrem em subsuperfície, normalmente a uma profundidade de 45 a 60 cm e apresenta reação ácida. A partir desse trabalho, pouco foi modificado quanto à definição do referido horizonte.

Raros são os trabalhos, que procuraram estabelecer critérios quantitativos para definição de fragipã. Com esse objetivo, HALLMARK e SMECK (1979) sugeriram a utilização de limites de resistência à ruptura de um torrão de solo, submetido à determinada pressão. A Soil Taxonomy (EUA, 1999) estabelece critérios qualitativos para definição da propriedade *fragic* dos fragipãs, sendo necessário que tal horizonte mostre evidências pedogenéticas dentro ou nas faces dos agregados, tais como: enfraquecimento quando um torrão de 5 a 10 cm de diâmetro seco ao ar for submerso em água; quebradicidade fraca a moderada e tendência a romper-se subitamente, quando seus fragmentos forem submetidos à pressão com umidade próxima à capacidade de campo; e restrita penetração de raízes na massa do solo, mesmo quando estiver na capacidade de campo ou próxima a esta.

Resumidamente, o fragipã pode ser conceituado como um horizonte subsuperficial, com grande variação de cor e textura, com baixo conteúdo de matéria orgânica, aparentemente cimentado e com consistência dura a extremamente dura, quando seco e, quando molhado, apresenta-se quebradiço, cujos elementos estruturais apresentam tendência a romper-se subitamente mediante pressão, em vez de sofrerem deformação lenta (EUA, 1999; EMBRAPA, 1999).

1.3. Gênese dos fragipãs

Em razão da existência das forças atrativas de van der Waals (entre camadas de minerais de argila) e de Coulomb (entre os átomos das camadas de argilas), grande parte dos materiais de solo tornam-se mais duros, quando secos (Zhang & Low, 1989, citado por FRANZMEIER et al., 1996). Entretanto, alguns desses materiais destacam-se, sendo que sua coesão não é explicada

somente por essas forças, como, por exemplo, o fragipã e o duripã. Nesse contexto, vários trabalhos foram realizados buscando o entendimento de tal coesão (KRUSEKOPF, 1942; WINTERS, 1942; HALLMARK & SMECK, 1979; KARATHANASIS, 1989; LAMOTTE et al., 1997a,b; BOULET et al., 1998; MOREAU, 2001), os quais ora relatam que esses horizontes resultam de processos pedogenéticos (WINTERS, 1942; BOULET et al., 1998) ora de fenômenos periglaciais (GROSSMAN & CLINE, 1957; LOZET & HERBILLON, 1971).

Para alguns autores, a dureza dos fragipãs é consequência da ação de agentes cimentantes, tais como as formas não cristalinas de sílica (KRUSEKOPF, 1942; WINTERS, 1942; GROSSMAN & CARLISLE, 1969; STEINHARDT et al., 1982; KARATHANASIS, 1989; FRANZMEIER et al., 1989; MARSAN & TORRENT, 1989), de ferro (GROSSMAN & CARLISLE, 1969) e de alumínio (HALLMARK & SMECK, 1979; BOULET et al., 1998), como também devido a ação de argilominerais silicatados como agentes de ligação (GROSSMAN & CARLISLE, 1969; NORTON et al., 1984; WELLS & NORTHEY, 1987; ROLIM NETO & SANTOS, 1994; NORFLEET & KARATHANASIS, 1996).

KNOX (1957) e JHA e CLINE (1963) ressaltam a participação de argilas silicatadas na dureza dos fragipãs e descrevem que o uso de agentes dispersantes foi mais eficiente em sua desagregação que tratamentos para remoção de sílica, óxido de ferro e alumínio. Entretanto, STEINHARDT et al. (1982) atribuíram a cimentação de fragipãs à sílica extraída por meio de NaOH 0,5 mol L⁻¹, reagente utilizado como dispersante (EMBRAPA, 1997). Esses autores relatam que o referido reagente extraiu de 10 a 40 vezes mais Si do que o extrator ditionito-citrato-bicarbonato.

Recentemente, MOREAU (2001) enfatizou a necessidade de agentes cimentantes na gênese dos fragipãs dos solos derivados de sedimentos do Grupo Barreiras no Sul da Bahia. ATTOU e BRAUND (1998) ressaltam que a dureza de tais horizontes pode ser consequência de interações entre partículas de argila sem, necessariamente, a participação de agentes cimentantes, o que é questionável, pois, nem todo solo caulínítico apresenta-se irreversivelmente endurecido, mesmo quando muito agilosos.

Os ciclos de umedecimento e secagem são também citados como fator que promove a formação dos fragipãs, seja favorecendo a iluviação de argila e

silte para horizontes subsuperficiais, reduzindo sua porosidade e tornando-os mais densos (GROSSMAN & CARLISLE, 1969); ou por "empacotamento" através da orientação das partículas do solo (BRYANT, 1989). Segundo LAMOTTE et al. (1997a, b), o ajuste face-a-face das partículas de argila, principalmente cauliníticas, promovido pela variação de umidade, é o fator responsável pela forte coesão de horizontes franco-arenosos do semi-árido de Camarões (África). ATTOU e BRAUND (1998), baseados em experimentação para formação de fragipã em laboratório, sugerem que tais horizontes são o resultado de sucessivos ciclos de umedecimento e secagem.

O referido ajuste das partículas do solo para formação dos fragipãs é tão intenso que foi relacionado, por ASSALLAY et al. (1998), ao clássico fenômeno hidroconsolidação, bastante estudado no contexto de mecânica do solo e geologia. Os autores descrevem o referido fenômeno como o colapso estrutural do solo devido à variação de umidade, com posterior subsidência, ocorrendo principalmente em sedimentos com teor inferior a 30% de argilas do tipo caulinitas e ilitas. Tal granulometria está de acordo com EUA (1999) e EMBRAPA (1999), que mencionam que a maioria dos fragipãs apresenta textura arenosa a média.

1.4. Horizontes coesos: conceituação e abordagem pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS)

Muitos solos de países tropicais apresentam horizontes ou camadas endurecidas e adensadas, designadas pãs (duripã e fragipã), cuja pedogênese pode envolver cimentação por Si, Fe e, ou Al, ciclos de umedecimento e secagem, dentre outros fatores. Porém, um outro tipo de horizonte endurecido é descrito no Brasil (ACHÁ-PANOSO, 1976; JACOMINE, 1996; MOREAU, 2001; RIBEIRO, 2001) e em outras áreas no mundo (FRANZMEIER et al., 1996; GREENE et al., 2002), ocorrendo principalmente em regiões de sedimentos terciários, com ou sem expressiva alternância de períodos secos e úmidos (RESENDE, 1982; FRANZMEIER et al., 1996; JACOMINE, 1996; RIBEIRO, 2001). No Brasil, tal horizonte foi denominado "coeso", sendo definido como atributo diagnóstico "caráter coeso" na nova versão do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 1999).

Em outros países do mundo, os horizontes ou camadas que apresentam a característica de grande mudança em consistência e densidade com a variação da umidade são denominados "hardsetting" (FRANZMEIER et al., 1996; MULLINS, 1999; GREENE et al., 2002). De acordo com GIAROLA et al. (2001), tais horizontes apresentam características físicas e morfológicas similares às dos horizontes coesos descritos no Brasil. Entretanto, o referido termo inclui também horizontes compactos devido ao uso agrícola (MULLINS, 1999).

CHARTRES et al. (1990) e FRANZMEIER et al. (1996), estudando solos australianos, atribuíram a dureza dos horizontes subsuperficiais "hardsetting" à uma fraca cimentação por sílica e às ligações Si - óxidos de Fe - aluminossilicatos, promovidos pela solubilização e mobilização de Si de horizontes suprajacentes e existência de uma estação seca marcante.

O termo "coeso" foi, inicialmente, empregado no Brasil na década de 70 do século passado, durante realização do levantamento exploratório de solos do Estado do Espírito Santo (EMBRAPA, 1978), para distinguir horizontes minerais subsuperficiais de solos que apresentavam consistência no mínimo dura, quando secos, e friável a firme, quando úmidos. Entretanto, os primeiros registros de sua identificação ocorreram na década de 50 do mesmo século, quando, em levantamento de solos do Estado do Rio de Janeiro, foram identificados horizontes de solos amarelos com forte resistência a penetração do martelo pedológico (BARROS et al., 1958).

Atualmente, o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos - SiBCS (EMBRAPA, 1999) não estabelece limites quantitativos, atribuindo caráter coeso àqueles solos que possuem características qualitativas, tais como: forte resistência à penetração do martelo pedológico ou trado; estrutura maciça; consistência a seco, no mínimo, dura e úmida variando de friável a firme; e densidade do solo mais elevada que os horizontes subjacentes.

No atual sistema, o caráter coeso aparece no terceiro nível categórico da classe dos Latossolos Amarelos (LA), não sendo contemplado na classe dos Argissolos Amarelos (PA). Entretanto, existem vários perfis descritos de Argissolos Amarelos com a referida característica, havendo, inclusive, relatos de coesão mais pronunciada nos Argissolos Amarelos (JACOMINE, 1996; RIBEIRO, 2001). Na IV Reunião de Classificação, Correlação e Aplicação de Levantamento de Solo foi sugerida a introdução da densidade do solo na

definição do caráter coeso, como também a criação do sufixo que o indicaria e o incorporaria, como atributo distintivo de classe ao SiBCS (EMBRAPA, 1995).

1.5. Gênese dos horizontes coesos

A caracterização mais detalhada de solos com horizontes coesos iniciou-se com OLIVEIRA et al. (1968) e OLIVEIRA e MELO (1970). Esses autores concluíram que a utilização agrícola desses solos estava limitada pelas condições físicas do subsolo e destacaram a diminuição da aeração e a baixa permeabilidade, em decorrência do adensamento que limitava a penetração das raízes das plantas. Nesses trabalhos, foram descritos horizontes com densidade do solo de $1,75 \text{ g cm}^{-3}$. Posteriormente, outros autores deram continuidade aos trabalhos de caracterização desses solos com caráter coeso, em várias regiões do Brasil (ACHÁ-PANOSO, 1976; ANJOS, 1985; FONSECA, 1986; MEIRELES & RIBEIRO, 1995; SILVA & RIBEIRO, 1992; SILVA & RIBEIRO, 1997; SILVA et al., 1998; MAIA & RIBEIRO, 2004).

ACHÁ-PANOSO (1976) atribuiu a gênese do horizonte coeso do LA, no Espírito Santo, à obstrução de microporos por migração de materiais como argila e matéria orgânica. O autor destaca que os baixos teores de óxidos de ferro, normalmente observados nesses solos, poderiam favorecer a coesão. Entretanto, RIBEIRO (1991) ressalta que, em razão da pouca existência de cutans de iluviação em solos da referida região, a coesão não deve ser justificada somente pela translocação de argila.

Por outro lado, MEIRELES e RIBEIRO (1995) e RIBEIRO (1998) destacam a participação decisiva de ácidos fúlvicos na degradação do plasma argiloso, liberando alumínio, ferro e, principalmente, sílica amorfa, todos eles contribuindo de alguma forma no endurecimento da camada coesa de LA e de PA do Recôncavo Baiano. Concordando com esses autores, CHARTRES et al. (1990) e FRANZMEIER et al. (1996) descrevem que a sílica amorfa é o principal agente cimentante de solos coesos da Austrália. Destacam, ainda, a possibilidade de complexos Si-Fe participarem de tal cimentação.

A constatação anterior (CHARTRES et al., 1990; MEIRELES & RIBEIRO, 1995; FRANZMEIER et al., 1996; RIBEIRO, 1998) poderia auxiliar sobremaneira na explicação da tendência geral, tanto nos PA quanto nos LA, dos maiores teores de argila dispersa em água nos horizontes afetados pela

coesão: componentes orgânicos e sílica contribuindo para o abaixamento do PCZ, gerando mais cargas negativas e, conseqüentemente, maior dispersão. Tal constatação, entretanto, não foi confirmada para PA de duas topossequências, em região sem déficit hídrico pronunciado no sul da Bahia (MOREAU, 2001).

Para ANJOS (1985) e FONSECA (1986), a camada adensada dos horizontes AB e/ou BA de LA e PA dos tabuleiros costeiros do Rio de Janeiro, Espírito Santo e Bahia é herança do próprio sedimento que os originou. A razão do endurecimento seria a compressão causada pelo peso estático da camada superior.

Outra hipótese, refere-se ao ajuste face-a-face de argilominerais do tipo caulinita, proposto por UFV (1984), em que propõem-se que a sucessão de ciclos de umedecimento e secagem promoveria a expansão e contração da massa do solo, que, em ambiente com baixos teores de óxidos de ferro (goethita) e de alumínio (gibbsita), induziria a um empacotamento denso das partículas de caulinitas. Tal empacotamento resultaria em um aumento de densidade do solo, quando seco. BREUER e SCHWERTMANN (1999), estudando solos coesos de Camarões (África), descrevem que sua gênese é decorrente de fraca estabilidade estrutural decorrente da falta de agentes agregantes, tais como ferrihidrita e gibbsita.

O papel dos ciclos de umedecimento e secagem na modificação estrutural de solos, também, foi estudado por CHAUVEL et al. (1978) e CHAUVEL e PÉDRO (1978) em uma topossequência Latossolos Vermelhos – Argissolos Vermelho-Amarelos do Senegal (África). Os autores relatam que as diferenças no plasma dos Latossolos para os Argissolos ocorrem devido à presença de argilas do tipo cauliníticas e à sucessão de ciclos de umedecimento e secagem, decorrentes do clima tropical da região.

1.6. Óxidos de ferro

Grande parte dos minerais primários presentes nos diversos materiais, que originam os solos, apresentam o ferro em sua constituição. Nos minerais primários, este elemento encontra-se na forma reduzida (Fe^{2+}) e constitui a principal fonte para a formação dos óxidos de ferro. Ou seja, no processo de formação do solo, o Fe^{2+} é liberado e, rapidamente, oxidado a Fe^{3+} que é

hidrolisado para formas secundárias, consideradas as formas de ferro mais estáveis nas condições ambientais atuais.

Os óxidos de ferro, termo genérico que representa os óxidos, oxihidróxidos e óxidos hidratados, são os de ocorrência mais comum nos solos (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989). Ocorrem em quase todos os diferentes compartimentos do globo terrestre (atmosfera, hidrosfera, litosfera, pedosfera e biosfera), principalmente na forma de partículas muito pequenas (CORNELL & SCHWERTMANN, 1996). A literatura descreve a existência de 16 diferentes tipos de óxidos de Fe (naturais e sintéticos). Entretanto, somente dois constituem a principal forma de ocorrência desses óxidos nos solos: a hematita e a goethita (CORNELL & SCHWERTMANN, 1996).

No solo, os óxidos de ferro estão intimamente relacionados com os fenômenos de estruturação e agregação de seus constituintes, podendo conferir-lhes características desejáveis, como maior permeabilidade à água e maior resistência à erosão. Podem, ainda, estar vinculados a outras propriedades dos solos, como a cor, capacidade de troca catiônica e aniônica (CTC e CTA), fixação de P e de metais pesados, entre outras. Dentre estas, a cor mostra-se a mais visível, sendo utilizada para caracterizar e diferenciar os solos. BARRÓN et al. (1999) descrevem que, em função de seu alto poder pigmentante, os diferentes sistemas de classificação de solos no mundo utilizam termos que fazem alusão às cores, por exemplo: Terra Rosa (Itália), Red-Yellow Podzol (EUA), Sol Ochreux (França), Braunerde (Alemanha), Terras Pardas e Suelos Rojos (Espanha) e Red Soil (China). No Brasil, o atual Sistema de Classificação de Solos (SiBCS) utiliza a cor como critério de distinção, no segundo nível categórico, nas classes dos Latossolos e Argissolos (EMBRAPA, 1999).

As hematitas e goethitas apresentam variações em cor, forma e na própria constituição, que podem estar relacionadas ao ambiente de sua formação (FEY & DIXON, 1981; SCHULZE, 1984; SCHWERTMANN & CARLSON, 1994; KÄMPF & CURI, 2000), podendo conter, além do ferro, oxigênio e hidrogênio, o alumínio como íon substituinte. De acordo com SCHWERTMANN e TAYLOR (1989) e CORNELL e SCHWERTMANN (1996), a substituição de ferro por alumínio é um fenômeno natural comum nas goethitas e hematitas, podendo constituir mais uma regra do que uma exceção na natureza, principalmente para as goethitas de solos de clima tropical. De

acordo com FITZPATRICK e SCHWERTMANN (1982), as condições de forte intemperização, não hidromórficas e baixo pH (alta atividade de Al) são ideais para a incorporação do Al na estrutura dos óxidos de ferro. Outros cátions (Ni, Ti, Mn, Co, Cr, Cu e Zn) também têm sido encontrados na estruturas dos óxidos de ferro (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989).

A percentagem de substituição de ferro por alumínio varia, conforme a estrutura do mineral. Thiel (1963), citado por FEY e DIXON (1981) sintetizou goethitas contendo $0,33 \text{ mol mol}^{-1}$ de Al, valor este reconhecido como nível máximo tolerado pela estrutura do mineral, por SCHWERTMANN e TAYLOR (1989). Contudo, BRENEVOI e FURMAKOVA (1975) descrevem a síntese de goethita contendo $0,47 \text{ mol mol}^{-1}$ de Al, a partir de soluções sulfatadas. KÄMPF (1988), FONTES e WEED (1991) e KER (1995) descrevem valores de 0,14 a $0,44 \text{ mol mol}^{-1}$ de Al para Latossolos brasileiros.

A incorporação de Al promove alterações estruturais nos óxidos de ferro, resultando na diminuição da célula unitária. O menor raio iônico do Al^{3+} (53,5 pm), em relação ao Fe^{3+} (64,5 pm), facilita a aproximação do O ou OH coordenado, reduzindo o tamanho da célula unitária, conforme o aumento do grau de substituição (lei Vegard) (FEY & DIXON, 1981; SCHULZE, 1984; SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989; SCHWERTMANN & CARLSON, 1994). Esta alteração foi, primeiramente, descrita por Correns e Von Engelhardt (1941), conforme destaca FITZPATRICK e SCHWERTMANN (1982).

Considerando que existe uma relação linear entre os parâmetros da célula unitária e o conteúdos de alumínio estrutural, a substituição isomórfica por Al nos óxidos de ferro é, principalmente, avaliada por alterações provocadas pelo fenômeno nos espectros de difratometria de raios-X (DRX). SCHULZE (1984) descreve equações lineares que relacionam as dimensões *a*, *b* ou *c* da goethita com o teor de Al na estrutura deste mineral, destacando a dimensão *c* como a mais sensível. Posteriormente, SCHWERTMANN e CARLSON (1994) confirmam tais resultados.

De acordo com SCHULZE e SCHWERTMANN (1984) e SCHWERTMANN (1984), a incorporação de Al na estrutura dos óxidos de ferro também altera sua morfologia externa. Esses autores verificaram que as goethitas sintéticas apresentavam-se mais curtas e espessas na presença deste fenômeno. Para solos, foram identificados formas desde aciculadas a isodimensionais, sendo esta última a de ocorrência mais comum. A forma

isodimensional foi descrita por FONTES e WEED (1991) para as goethitas, e forma mais planar (maior desenvolvimento em x e y, que em z) relacionada para as hematitas de Latossolos brasileiros. KÄMPF et al. (1988) identificaram que as goethitas apresentavam-se na forma de pequenos cristais, como serras, e as hematitas como cristais granulares, também para Latossolos do Brasil.

Com relação aos métodos e técnicas para identificação e caracterização dos óxidos de ferro do solo, vale destacar a difração de raios-X, análise térmica diferencial, microscopia eletrônica, espectroscopia de infravermelho e espectroscopia de Moussbauer, além das práticas de dissolução seletiva por oxalato de amônio e ditionito-citrato-bicarbonato, além de outros procedimentos químicos. Recentemente, a espectroscopia de reflectância difusa tem sido bastante utilizada na quantificação (KOSMAS et al., 1984; SCHEINOST et al., 1999; FERNANDES et al., 2004) e caracterização cristalográfica (SCHEINOST et al., 1999; TORRENT & BARRÓN, 2003) de hematitas e goethitas. FONTES e CARVALHO JÚNIOR (2005) utiliza, ainda, a radiometria na qualificação desses óxidos de Fe em Latossolos brasileiros.

1.7. Caulinitas

Grande parte da atividade agrícola na região dos trópicos ocorre sobre solos vermelhos e amarelos (Latosolos e Argissolos), em cuja fração mineral mais fina predominam argilas do grupo das caulinitas. Estes solos apresentam baixo pH, baixa disponibilidade de P e de outros elementos (macro e micronutrientes) necessários para o desenvolvimento das plantas, alta fixação de P, toxicidade de Al, baixa CTC, entre outras características ou propriedades que estão ou podem estar relacionadas, direta ou indiretamente, com a mineralogia predominantemente caulinítica.

Caulinita, dickita e nacrita são os principais componentes do grupo das caulinitas, estando baseados na mesma unidade básica, que é uma camada de composição $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Cada uma dessas camadas consiste de uma lâmina tetraédrica de SiO_4 e uma lâmina octaédrica de Al coordenado por O e OH (DIXON, 1989). De acordo com BISH e VON DREELE (1989), a estrutura da caulinita foi inicialmente esboçada por Pauling em 1930 e, posteriormente, detalhada por GRUMER (1932), BRINDLEY e ROBINSON (1946) e BRINDLEY (1951).

BRINDLEY e ROBINSON (1946) foram os primeiros a localizar a posição de átomos de hidrogênio na caulinitas e descrever sua simetria como triclinica, tendo como provável grupo espacial $C1$. Recentemente, SUITCH e YOUNG (1983) e BISH (1993) refinaram a posição dos átomos de H na estrutura de caulinitas de Keokuk (Iowa - EUA) no grupo espacial $P1$ e $C1$ utilizando, respectivamente, dados de difratometria de raios-X e de neutrons, além da técnica de análise estrutural proposta por RIETVELD (1969).

A estrutura das caulinitas tem sido estudada há mais de 50 anos com o objetivo inicial de determinar os tipos de defeitos estruturais (análise qualitativa) e, posteriormente, sua abundância (análise quantitativa) (HINCKLEY, 1963; PLANÇON & TCHOUBAR, 1977; HUGHES & BROWN, 1979; PLANÇON & ZACHARIE, 1990; ARTIOLI et al., 1995; APARÍCIO et al., 1999; CHMIELOVÁ & WEISS, 2002). Foram estabelecidos vários índices e, em todos eles, utilizou-se a difratometria de raios-X para o estudo dos defeitos estruturais, buscando identificar alterações na posição, largura e intensidade de reflexos hkl .

De acordo com vários autores (PLANÇON et al., 1988; APARÍCIO & GALÁN, 1999; CHMIELOVÁ & WEISS, 2002) grande parte dos índices utilizam somente as alterações na bandas 02,11 (entre 20 e 23 °2 θ , CuK α) para estimar o grau de desordem da estrutura das caulinitas², uma vez que esta região do espectro da DRX é sensível às mudanças aleatórias e de intercamadas deste mineral (empilhamento) do tipo $b/3$ e $b/2$. As caulinitas com poucas imperfeições mostrariam nítidos reflexos 021 e 111 e visível separação dos reflexos $11\bar{1}$ e $1\bar{1}\bar{1}$. A introdução de defeitos estruturais minimizaria a modulação do espectros de DRX, alterando a posição e enfraquecendo as intensidade dos picos, tornando indistinguíveis, principalmente, os reflexos $11\bar{1}$ e $1\bar{1}\bar{1}$. Outros índices utilizam, conjuntamente, as alterações das bandas 02,11 e das bandas 20,13 (entre 35 e 40 °2 θ , CuK α) (HUGHES & BROWN, 1979; PLANÇON & ZACHARIE, 1990).

Um dos índices mais citados na literatura, para avaliação qualitativa do grau de desordem estrutural das caulinitas e que utiliza as alterações das bandas 02,11, é o proposto por HINCKLEY (1963). De acordo com PLANÇON e ZACHARIE (1990), este índice tem como vantagem sua fácil aplicação e uso geral. Entretanto, possui base empírica, não estando fundamentado na

² Termo utilizado no lugar de “índice de cristalinidade”, conforme BRINDLEY et al. (1986).

estrutura cristalina das caulinitas e não dando informações sobre o estado estrutural da amostra. Além disso, não é capaz de distinguir se a amostra de caulinita, em estudo, é composta por minerais ricos em imperfeições estruturais, ou se é uma mistura de dois tipos de caulinita com distinto grau de desordem estrutural (PLANÇON et al., 1988).

PLANÇON e TCHOUBAR (1977) desenvolveram um tratamento teórico para os espectros de caulinitas desordenadas, descrevendo a probabilidade de ocorrência de diversos tipos de falhas estruturais. Nesse trabalho, os espectros observados de DRX das bandas 02,11 e 20,13 foram comparados com os espectros calculados para diferentes tipos de imperfeição cristalográfica. Em geral, foi observada boa concordância para as formas e alturas dos reflexos; contudo, para as bandas acima descritas, verificou-se grande discrepância entre as intensidades dos reflexos calculados e observados. Em todas as amostras, a linha de base dos reflexos calculados para caulinitas com moderada e baixa frequência de imperfeição estrutural foi menor que a observada. Não ficou claro se essa discrepância foi devida a outros fatores, que poderiam ser desprezados pelo modelo, sem comprometer os resultados, ou se foi devido a falhas matemáticas do modelo proposto pelos autores.

Segundo BOOKIN et al. (1989), alguns dos defeitos considerados por PLANÇON e TCHOUBAR (1977) apresentam uma alta energia (distorções de camadas, sequência incomum de empilhamento das camadas, etc.) e são de difícil ocorrência em ambientes de baixa energia, onde as caulinitas tipicamente se formam. BOOKIN et al. (1989) propuseram que as imperfeições nas caulinitas podem ser devidas à existência de camadas tipo C em estrutura formada, predominantemente, por camadas tipo B. Ou seja, se as caulinitas puras apresentam a sequência BBBB ou CCCC, conforme a nomenclatura proposta por BAILEY (1963), aquelas que apresentam desordem estrutural podem conter sequência BCBCB. Este modelo está de acordo com BRINDLEY et al. (1986) que, baseados em análises de ressonância paramagnética, espectroscopia de infra-vermelho e DRX, sugeriram a existência de uma série contínua entre a caulinita livre de defeitos estruturais e a dickita (sequência BCBCB), por meio do aumento nas imperfeições cristalográficas. PLANÇON et al. (1989) descrevem que o aumento na proporção das camadas C confere, às caulinitas, um caráter monoclinico, e descrevem um parâmetro matemático para identificação de caulinitas de ambos os grupos espaciais.

Posteriormente, outros índices foram desenvolvidos. Alternativamente a todos os índices anteriores, PLANÇON e ZACHARIE (1990) propuseram o “expert system” (EXSY), que é baseado em múltiplas determinações do espectro de DXR, sendo, assim, provido de informações suficientes para uma descrição acurada do tipo e abundância de imperfeições cristalográficas da caulinita. Contudo, APARÍCIO e GALÁN (1999) descrevem que este sistema é, fortemente, afetado pela presença de outros minerais (sobreposição de picos), principalmente para aquelas amostras que apresentam mais de 25% de caulinitas isentas de desordens estruturais. Ainda segundo estes autores, este sistema pode ser utilizado, somente, quando a amostra é totalmente composta por caulinitas bem desordenadas.

CHMIELOVÁ e WEISS (2002) propuseram um índice baseado na relação das intensidades dos reflexos (020), $(1\bar{1}0)$, $(11\bar{1})$ e $(1\bar{1}\bar{1})$, obtidos a partir de um espectro calculado. Os autores descrevem que suas principais vantagens são a pequena variação dos valores (0 até 1) e a não interferência da presença de outras fases mineralógicas na amostra.

Especificamente para caulinitas de solo, HUGHES e BROWN (1979) sugeriram um novo índice, que utiliza a relação entre a altura do reflexo 020 e a altura da linha de base entre os reflexos $(1\bar{3}1)$ e (003), que mostrou-se sensível para ordenar as caulinitas de solo de acordo com o grau de desordem estrutural. Contudo, este índice apresenta, como limitação, o fato de não ser capaz de distinguir entre as amostras compostas por minerais ricos em imperfeições estruturais e aquelas constituídas por uma mistura de dois tipos de caulinita com distinto grau de desordem estrutural.

1.8. Método de Rietveld no estudo de argilominerais de solo

Os raios X foram, inicialmente, aplicados no estudo de minerais de argila, por Hadding (1923) e Rinne (1924), conforme relatam WHITTIG e ALLARDICE (1986). Por outro lado, HENDRICKS e FRY (1930) e KELLEY et al. (1931) foram os primeiros a demonstrar que os argilominerais do solo continham componentes minerais cristalinos por meio da DRX. Segundo WHITTIG e ALLARDICE (1986), a partir desses trabalhos, o estudo das estruturas, propriedades e ocorrências de minerais de argila por DRX tornou-se

uma das principais linhas de pesquisa na Ciência do Solo. Possivelmente, uma das razões que conduziram a este fato é a grande dificuldade em caracterizar os minerais por sua composição química, uma vez que esta pode variar para um mesmo mineral específico.

De acordo com Moore e Reynolds (1997), citados por KAHLE et al. (2002), embora não exista nenhuma metodologia exata que possa ser utilizada em análises quantitativas de minerais de argila, um grande número de métodos tem sido proposto para este fim. Grande parte desses métodos são baseados na equação proposta por KLUG e ALEXANDER (1974), que relaciona a intensidade do reflexo de uma fase em uma mistura (y_i) com sua concentração (X_i), densidade (ρ_i) e coeficiente de absorção de massa (μ_i) (BISH, 1994):

$$y_i = K_i \frac{X_i}{r_i m_m}.$$

Em geral, os métodos de análises quantitativas baseiam-se no estudo do espectro ou parte do mesmo (um ou grupo de reflexos), com e sem uso de um padrão interno ou externo (BRINDLEY, 1980; BISH, 1994; KAHLE et al., 2002). Entretanto, aqueles baseados em características de um único reflexo de referência, como intensidade e área, podem gerar grandes erros. De acordo com KAHLE et al. (2002), numa amostra composta por partes iguais de esmectita, muscovita e caulinita, as áreas dos picos (001) destes minerais não são iguais. Mesmo assim, estes métodos têm sido amplamente recomendados (Whitton & ChurChman, 1987; citado por KAHLE et al., 2002) e ainda utilizados em publicações recentes (AIDE et al., 1999; THENG et al. 1999; WATTEL-KOEKKOEK et al., 2001).

KAHLE et al. (2002) destacaram quatro métodos de análise quantitativa de argilas em solos: 1) adições conhecidas; 2) absorção-difração; 3) ajuste total do difratograma; e 4) fator intensidade do mineral. Dentre estes, o ajuste total do difratograma apresenta-se como um dos mais promissores no estudo morfológico e quantitativo de argilominerais, em que um dos seus principais representantes é o método de RIETVELD (1969). Numerosos autores utilizaram este método para diferentes fins, tais como o refinamento de estruturas cristalinas (BISH & VON DREELE, 1989; BISH, 1993; WEIDLER et al., 1998; FONTES et al., 2003), a quantificação de argilominerais (JACKMAN

et al.,1997; WEIDLER et al.,1998) e o cálculo de substituição isomórfica (FAZEY et al.,1991), entre outros.

O método de Rietveld foi, especialmente, desenvolvido para refinamento estrutural de minerais por meio de dados de difração de neutrons (RIETVELD, 1969). A possibilidade de seu uso com dados de difratometria de raios X, ainda que descrita desde 1969 (RIETVELD, 1969), somente ocorreu anos depois e, desde então tornou-se um dos métodos mais utilizados no estudo de estruturas cristalinas naturais e sintéticas.

O método de Rietveld tem sido relativamente, pouco utilizado em estudos de solos, em comparação com os estudos em geologia (BISH & VON DREELE, 1989; HILLIER, 2000; FERET & ROY, 2002). Possivelmente, tal fato deve-se ao requerimento de cristalinidade dos minerais estudados por meio deste método, o que é pouco observado nos minerais de argila de grande parte dos solos (REYNOLDS, 1989; BISH,1993). Em estudos concernentes a esses materiais, ele foi primeiramente utilizado por JACKMAN et al. (1997) que, estudando diferentes solos do Hawaí, determinaram a área superficial da goethita, gibbsita, caulinita e haloisita que contribuíam para sorção de fósforo, por meio da quantidade, tamanho do cristalito e parâmetros da célula unitária de cada mineral, obtidos pelo refinamento de Rietveld.

Posteriormente, WEIDLER et al. (1998) estudando um perfil de solo ferralítico do Sul de Mali-África, demonstraram que sua composição mineralógica e química pode ser determinada, quantitativamente, por meio do referido método se adequados modelos estruturais forem utilizados e seus componentes apresentarem-se com estrutura cristalina bem definida. O método de Rietveld também foi utilizado para o refinamento dos parâmetros da célula cristalina “a”, “b” e “c”. Dessa forma, os autores determinaram a quantidade de Al, que substituíu o Fe em hematitas e goethitas, por meio das equações que a relacionam com parâmetro “c”, propostas por SCHWERTMANN e CARLSON (1994) e STANJEK e SCHWERTMANN (1992).

Vários trabalhos utilizam o método Rietveld para determinação da dimensão média do cristalito (DMC) de minerais presentes em solos como, por exemplo, caulinita (HART et al., 2002), maghemita (FONTES et al., 2003), magnetita (STANJEK & SCHNEIDER, 2000), esmectitas (MYSTKOWSKI et al., 2000), Fe₃S₄ biogénico (STANJEK & SCHNEIDER, 2000), hematita, e outros. Tal fato, ocorre por meio do ajuste, para uma correta determinação da largura a

meia altura, dos picos que representam os diferentes planos de interesse. A literatura está repleta de modelos matemáticos, que são utilizados para esta finalidade, em que a grande maioria procura separar a largura total do pico em efeitos: instrumental, de tamanho de partícula e devido a microtensões. A contribuição dessas variáveis na largura do pico foi ressaltada por KLUG e ALEXANDER (1974), que afirmam que há uma melhor estimativa do DMC ao se corrigir o efeito instrumental, por meio de padrões com alta cristalinidade, como também das distorções na rede cristalina para partículas de pequena dimensão.

2. BIBLIOGRAFIA

- ACHÁ-PANOSO, L. **Latossolo Vermelho-Amarelo de "Tabuleiro" do Espírito Santo: formação, características e classificação**. Recife, PE: UFRPE, 1976. 116p. (Tese de Livre Docência) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, 1976.
- AIDE, M.T.; CWICK, G.J.; CUMMINGS, M.F. Clay mineralogy and potassium status of selected soils in the glacial Lake Agassiz region of central Manitoba. *Can. J. Soil Sci.*, v.79, p.141-148, 1999.
- ANJOS, L.H.C. dos. **Caracterização, gênese, classificação e aptidão agrícola de uma seqüência de solos do Terciário na região de Campos-RJ**. Itaguaí, RJ: UFRRJ, 1985. 194p., Dissertação (Mestrado em Agronomia - Área de concentração em Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1985.
- APARICIO, P.; FERRELL, R.; GALÁN, E. A new kaolinity crystallinity index from mathematical modelling of XRD data. *Conf. of the European Clay Group Association, Kraków, Euroclay 1999*, p.57., 1999.
- APARICIO, P.; GALÁN, E. Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements. **Clays Clay Miner.**, v.47, n.1, p.12-27, 1999.
- ARTIOLI, G.; BELLOTO, M.; GUALTIERI, A.; PAVESE, A. Nature of structural kaolinites: A new model based on computer simulation of power diffraction data and electrostatic energy calculation. **Clay Clay Miner.**, v.4, p.438-445, 1995.
- ASSALLAY, A.M., JEFFERSON, I., ROGERS, C.D.F., SMALLEY, I.J. Fragipan formation in loess soils: development of the Bryant hydroconsolidation hypothesis. **Geoderma**, v.83, p.1-16, 1998.
- ATTOU, F.; BRAUND, A. Experimental study of "fragipans" formations in soils: role of both clay dispersion and wetting-drying cycles. *C.R. Acad. Sci. Paris*,

- Sciences de la terre et des planètes/Earth & Planetary Sciences**, v.326, p.545-552, 1998.
- BAILEY, S.W. Polymorphism of the kaolin minerals. **Amer. Miner.**, v.48, p.1196-1209, 1963.
- BARRÓN, V.; MELLO, J.W.V. de; TORRENT, J. Caracterização de óxidos de ferro em solos por espectroscopia de reflectância difusa. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R. (eds.). **Tópicos em ciência do solo**. vol. 1, Viçosa: SBCS, 2000, 352p.
- BARROS, H. da C.; DRUMOND, J.L.; CAMARGO, M.N. et al. **Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado do Rio de Janeiro e Distrito Federal**. Rio de Janeiro. Ministério da Agricultura, CNEPA-SNPA, Comissão de Solos, 1958. 350p. (SNPA-Boletim Técnico 11).
- BIGARELLA, J.J.; ANDRADE, G.O. Considerações sobre a estratigrafia dos sedimentos Cenozóicos em Pernambuco (Grupo Barreiras). **Arquivos do Instituto de Ciência da Terra**, Recife, v.2, p.2-14, 1964.
- BISH, D.L. **Quantitative X-ray analysis of soil**. In: AMONETTE, J.E.; ZELAZNY, L.W.; LUXMOORE, R.J. (eds). Quantitative Methods in Soil Mineralogy. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 1994, 287-295p.
- BISH, D.L. Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K. **Clays Clay Miner.**, v.41, n.6, p.738-744, 1993.
- BISH, D.L.; VON DREELE, R.B. Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite. **Clays Clay Miner.**, v.37, n.4, p.289-296, 1989.
- BOOKIN, A.S.; DRITS, V.A.; PLANÇON, A.; TCHOUBAR, C. Stacking faults in kaolin-group minerals in the light of real structural features. **Clay Clay Miner.**, v.37, p.297-307, 1989.
- BOULET, R.; FRITSCH, E.; FILIZOLA, H.F.; ARAUJO FILHO, J.C.; LEPRAN, J.C.; BARRETTO, F.; BALAN, E.; TESSIER, D. Iron bands, fragipans and duripans in the northeastern plateaus of Brazil – properties and genesis. **Can. J. Soil Sci.**, v.78, n.3, p.519-530, 1998.
- BRASIL. **Levantamento exploratório-reconhecimento de solos do Espírito Santo**. Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, 1976, 380p. (Boletim Técnico 53).
- BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA – DNPA/DPP. **Levantamento Exploratório/reconhecimento de solos do Estado de Pernambuco**. Recife, 1973. 2v. (DNPEA. Boletim Técnico 26; SUDENE-DRN. Série Pedologia, 14).
- BRASIL. MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA – Secretaria Geral. Pedologia. IN: Folhas SF.23/24-Rio de Janeiro/Vitória. **Projeto RADAMBRASIL**, 1983. p. 385-552. (Levantamento de Recursos Naturais-Vol. 32).
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Secretaria Geral. **Folhas SE 24 Rio Doce: geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra/Projeto RADAMBRASIL**. Rio de Janeiro, 1987, 548p.

- BRENEVOI, V.A.; FURMAKOVA, L.N. Formation conditions for aluminogoethites in bauxites. **Zap. Vses. Mineral. Obshchest.** V.104, p.461-466, 1975. (Chem. Abstr. 84, 62427)
- BREUER, J. SCHWERTMANN, U. Changes to hardsetting properties of soil by addition of metal hydroxides. **Eur. J. Soil Sci.**, v.50, p.657-664, 1999.
- BRINDLEY, G.W. **Quantitative X-ray mineral analysis of clay.** Chapter 7. In: BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification. Mineralogical Society. Monograph nº5. London, 411-438p. 1980.
- BRINDLEY, G.W. **X-ray identification and crystal structures of clay minerals.** London, Mineralogical Society, 1951. p.32-75.
- BRINDLEY, G.W.; KAO, C.; HARRISON, J.L.; LIPSICAS, M.; RAYTHATHA, R. The relation between structural disorder and other characteristics of kaolinite and dickite. **Clays Clay Miner.**, v.34, p.239-249, 1986.
- BRINDLEY, G.W.; ROBINSON, K. Randomness in the structures of kaolinitic clay minerals. **Trans. Faraday Soc.** 42B, p.198-205, 1946.
- BRYANT, R.B. **Physical processes of fragipan formation.** In: SMECK, N.E.; CIOLKOSK, E.J. (eds.). Fragipans: occurrence, classification and genesis. Soil Sci. Soc. Am., Special Publication, n.24, 1989, p.141-150.
- CANADA SOIL SURVEY COMMITTEE. The canadian system of soil classification. Can. Dep. Agric. Pub. Ottawa, 1978, 646p.
- CHARTRES, C.J., KIRBY, J.M., RAUPACH, M. Poorly ordered silica and aluminosilicates as temporary cementing agents in hardsetting soil. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.54, p.1060-1067, 1990.
- CHAUVEL, A. Os Latossolos Amarelos, álicos, argilosos dentro dos ecossistemas das bacias experimentais do INPA e da região vizinha. Supl. **Acta Amazônica**, Manaus, v.12, p.47-60, 1982.
- CHAUVEL, A.; BOCQUIER, A.; PÉDRO, G. La stabilité et la transformation de la microstructure des sols rouges ferrallitiques de Casamance (Senegal). In: Proceeding the 5^o Working Meeting on Soil Micromorphology, Granada, 1978, 779-813p.
- CHAUVEL, A.; PÉDRO, G. Sur l'importance de l'extrême dessiccation des sols (ultra-dessiccation) dans l'évolution pédologique des zones tropicales à saisons contrastées. **C.R. Acad. Sc. Paris**, t-286, série D, (nota), 1978, 1581-1584p.
- CHMIELOVÁ, M.; WEISS, Z. Determination of structural disorder degree using an XRD profile fitting procedure. Application to Czech kaolins. **Appl. Clay Sci.**, v.22, p.65-74, 2002.
- CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses.** Weinheim: VHC, 1996, 573p.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM. **Geologia do Brasil. Texto explicativo do mapa geológico do Brasil e da área oceânica adjacente, incluindo depósitos minerais.** Brasília, 1984. 501p.

- DIXON, J.B. **Kaolin and sepeptide group minerals**. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (eds.). *Minerals in soil environments*. Madison, Soil Sci. Soc. Am., 1989. p.467-525.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 2. Ed. Ver. Atual. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. EMBRAPA - CNPS. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Brasília : 1999. 412p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. In: **Reunião de Classificação, Correlação e Aplicação de Levantamento de Solos**, 4., 1995, Rio de Janeiro, R.J. Anais...Rio de Janeiro: EMBRAPA, SNLCS/SBCS, 1995. 157p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Levantamento exploratório-reconhecimento de solos da margem direita do rio São Francisco; Estado da Bahia**. Recife: EMBRAPA-SNLCS/SUDENE-DRN, 1977. 737p. (Boletim Técnico 52).
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Levantamento exploratório-reconhecimento de solos do Espírito Santo**. Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, 1978. 461p. (Boletim Técnico 45).
- ESTADOS UNIDOS. Department of Agriculture. Soil Conservation Service. Soil Survey Staff. **Soil Taxonomy: A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys**. 2^a Ed. United States Department of Agriculture. Agriculture Handbook 436. 870p. 1999.
- FAZEY, P. G.; O'CONNOR, B.H.; HAMMOND, L. C. X-ray power diffraction rietveld characterization of synthetic aluminum-substituted goethite. **Clay Clay Miner.**, v.39, p.248-253, 1991.
- FERET, F.R.; ROY, D. Determination of quartz in bauxite by a combined x-ray diffraction and x-ray fluorescence method. **Spectrochimica ACTA**. Part B, v.57, p.551-559, 2002.
- FERNANDES, R.B.A.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M.P.F. Quantificação de óxidos de ferro de Latossolos brasileiros por espectroscopia de reflectância difusa. **R. Bras. Ci. Solo**, v.28, p.245-257, 2004.
- FEY, M.V.; DIXON, J.B. Synthesis and properties of poorly crystalline hydrated aluminous goethites. **Clays Clay Miner.**, v.29, p.91-100, 1981.
- FITZPATRICK, R.W.; SCHWERTMANN, U. Al-substituted goethite – an indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. **Geoderma**, v.27, p.335-347, 1982.
- FONSECA, O.O.M. **Caracterização e classificação de solos Latossólicos e Podzólicos desenvolvidos nos sedimentos do terciário no litoral Brasileiro**. Itaguaí, RJ: UFRRJ, 1986. 185p., Dissertação (Mestrado em

Agronomia - Área de concentração em Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1986.

- FONTES, M.P.F.; CARVALHO JÚNIOR, I. Color attributes and mineralogical characteristics evaluated by radiometry of highly weathered tropical soil. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 69, 2005 (no prelo)
- FONTES, M.P.F.; STANJEK, H.; SCHWERTMANN, U. Minerais ferromagnéticos em solos brasileiros: estudo de suas características pela análise de refinamento de estruturas cristalinas de Rietveld. **Anais...** XXIX Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 2003. (CD-ROM)
- FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. Iron Oxides in Selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.55, p.1143-1149, 1991.
- FRANZMEIER, D. P., CHARTRES, C.J., WOOD, J.T. Hardsetting soils in southeast, Australia: landscape and profile processes. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v.60, p.1178-1187. 1996.
- FRANZMEIER, D.P.; NORTON, L.D.; STEINHARDT, G.C. **Fragipans formation in loess of the Midwestern United States**. In: SMECK, N.E.; CIOLKOSZ, E.J. (eds). *Fragipans: their occurrence, classification and genesis*. Wisconsin, USA. SSSA, 1989. p.69-97.
- GIAROLA, N.F.B., SILVA, A.P., TORMENA, C.; SOUSA, L.S.; RIBEIRO, L.P. Similaridades entre o caráter coeso dos solos e o comportamento "hardsetting": estudo de caso. **R. bras. Ci. Solo**. v.25, p.239-247, 2001.
- GREENE, R.S.B.; EGGLETON, R.A.; RANGASAMY, P. Relationships between clay mineralogy and the hardsetting properties of soils in the Carnarvon horticultural district of Western Australia. **App. Clay Sci.** v.20, p.211-223, 2002.
- GROSSMAN, R.B.; CARLISLE, F.J. Fragipan soils of the eastern United States. **Adv. Agron.**, v.21, p.237-279, 1969.
- GROSSMAN, R.B.; CLINE, M.G. Fragipan horizons in New York soils: II. Relationships between rigidity and particle size distribution. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v.21, p.322-325, 1957.
- GRUMER, J.W. The crystal structure of kaolinite. **Z. Kristallogr. Kristallgeom.**, v.83., p.75-80, 1932.
- HALLMARK, C.T.; SMECK, N.E. A rupture technique to determine fragipan strength. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.43, p.198-201, 1979.
- HART, R.D.; GILKES, R.J.; SIRADZ, S.; SINGH, B. The nature of soil kaolins from Indonesia and western Australia. **Clays Clay Miner.**, v.50, n.2, p.198-207, 2002.
- HENDRICKS, S.B.; FRY, W.H. The results of x-ray and microscopical examination of soil colloids. **Soil Sci.**, v.29, p.547-580, 1930
- HILLIER, S. Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation. **Clay Minerals**, v.35, p.291-302, 2000.

- HINCKLEY, D.N. **Variability in “crystallinity” values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina.** In: Swineford, A. (ed.), Clay and Clay Minerals, Proc. 11th Natl. Conf., Ottawa, Ontario, 1962. Pergamon, New York, p.229-235, 1963.
- HUGHES, J.C.; BROWN, G. A crystallinity index for soil kaolins and its relation to parent rock, climate and soil nature. **J.Soil Sci.**, v.30, p.557-563. 1979.
- JACKMAN, J.M.; JONES, R.C.; YOST, R.S.; BABCOCK, C.J. Rietveld estimates of mineral percentages to predict phosphate sorption by selected hawaiian soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.61, p.618-625, 1997.
- JACOMINE, P.K.T. Distribuição geográfica, características e classificação dos solos coesos dos Tabuleiros Costeiros. In: Reunião Técnica sobre Solos dos Tabuleiros Costeiros. **Anais...** EMBRAPA/UFBA. 1996. p13-26.
- JACOMINE, P.K.T. **Fragipãs em Solos de “Tabuleiros”: Características, gênese e implicações no uso agrícola.** Recife. UFRPE. 1974. 85p. (Tese de “Livre Docente”).
- JHA, P.P.; CLINE, M.G. Morphology and genesis of a sol brun acide with fragipan in uniform silty material. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 27, p.339-344, 1963
- KAHLE, M.; KLEBER, M.; JAHN, R. Review of XRD-based quantitative analyses of clay minerals in soils: the suitability of mineral intensity factors. **Geoderma**, v.109, p.191-205. 2002.
- KÄMPF, N. X-ray diffraction of iron oxides of selected samples. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP: CLASSIFICATION, CHARACTERIZATION AND UTILIZATION OF OXISOLS., 8., 1986, Rio de Janeiro, Part 1. **Proceedings...** Rio de Janeiro: EMBRAPA, SMSS, AID, UPR, 1988. p.139-144.
- KÄMPF, N.; CURTI, N. **Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogenéticos e geoquímicos.** In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V.H.V.; SCHAEFER, C.E.G.R. Tópicos em ciência do solo. SBCS: Viçosa. 2000, 107-138p.
- KÄMPF, N.; RESENDE, M.; CURTI, N. Iron oxides in Brazilian Oxisols. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP: CLASSIFICATION, CHARACTERIZATION AND UTILIZATION OF OXISOLS, 8., 1986, Rio de Janeiro, Part. 1. **Proceedings...** Rio de Janeiro: EMBRAPA, SMSS, AID, UPR, 1988, p. 71-77.
- KARATHANASIS, A.D. **Solution chemistry of fragipans – thermodynamic approach to understanding fragipan formation.** In: SMECK, N.E.; CIOLKOSZ, E.J. (eds). Fragipans: their occurrence, classification and genesis. Wisconsin, USA. SSSA, 1989. p.113-140.
- KELLEY, W.P.; DORE, W.H.; BROWN, S.M. The nature of the base exchange material of bentonite, soils, and zeolites, as revealed by chemical investigations and x-ray analysis. **Soil Sci.**, v.31, p.25-55, 1931.
- KER, J.C. **Mineralogia, sorção e dessorção de fosfatos, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil.** Viçosa: UFV, 1995. 181p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 1995.

- KLINGE, H. Podzol soils in the Amazon Basin. **J. Soil Sci.**, v.16, p.96-103, 1965.
- KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-ray diffraction Procedures for polycrystalline and amorphous material**. 2ed. John Wiley e Sons, New York, Chichester, 1974.
- KNOX, E.G. Fragipan horizons in New York Soil: III. The bases of rigidity. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v.21, p.236-330, 1957.
- KOSMAS, C.S.; CURI, N.; BRYANT, R.B. FRANZMEIER, D.P. Characterization of iron oxide minerals by second-derivative visible spectroscopy. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.48, p.401-405, 1984.
- KRUSEKOPF, H.H. The hardpan soils of the Ozark region. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v.7, p.434-436, 1942.
- LAMOTTE, M.; BRAUND, A.; HUMBEL, F.X.; HERBILLON, A.J.; RIEU, M. A hard sandy-loam soil from semi-arid northern Comeroon: fabric of the groundmass. **Eur. J. Soil Sci.** v. 48, p.213-225, 1997a.
- LAMOTTE, M.; BRAUND, A.; OHNENSTETTER, D.; ILDEFONSE, P.; PÉDRO, G. A hard sandy-loam soil from semi-arid northern Comeroon: fabric of the groundmass. **Eur. J. Soil Sci.** v.48, p.227-237, 1997b.
- LOZET, J.M.; HERBILLON, A.J. Fragipan soil of Condroz (Belgium): Mineralogy, chemical and physical aspects in relation with their genesis. **Geoderma**, v.5, p.325-343, 1971.
- LUCAS, Y.; CHAUVEL, A.; BOULET, R.; RANZANI, G.; SCATOLINI, F. Transição Latossolo-Podzóis sobre a Formação Barreiras na região de Manaus, Amazonas. **R. bras. Ci. Solo.** v.8, p.325-335, 1984.
- MABESSONE, J.M.; KEMPF, M.; COUTINHO, P.N. Characterization of surface sediments on the northern and eastern brazilian shelf. **Trab. Inst. Oceanogr. Univ. Fed. Pe.**, v.13, p.41-48, 1972.
- MABESSONE, J.M. Relief of Northeastern Brazil and its correlation sediments. **Zeitschrift fur Geomorphologie**. N. F. Bd., v.10, n.4, p.420-453, 1966.
- MAFRA, A.L.; MIKLÓS, A.A.W.; VOLKOFF, B.; MELFI, A.J. Pedogênese numa sequência Latossolo-Espodossolo na região do Alto Rio Negro, Amazonas. **R. Bras. Ci. Solo**, 26(2): 381-394. 2002.
- MAIA, J.L.T.; RIBEIRO, M.R. Propriedades de um Argissolo Amarelo fragipânico de Alagoas sob cultivo contínuo da cana-de-açúcar. **Pesq. agropec. Bras.**, 39: 79-87, 2004.
- MARSAN, F.A.; TORRENT, J. Fragipan bonding by silica and iron oxides in a soil northwestern Italy. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.53, p.1140-1145, 1989.
- MEIRELES, M.C.S.; RIBEIRO, L.P. Caracterização da sílica em horizontes coesos de solos de tabuleiros. In: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 25. Viçosa, 1995. **Resumos expandidos...**Viçosa, SBCE - UFV, 1995. p.1688-1689.

- MELO, E.J.R.; SANTOS, M.C. dos. Micromorfologia e mineralogia de dois solos de tabuleiro costeiro de Pernambuco. **R. bras. Ci. Solo.**, v.20, p.99-108, 1996.
- MOREAU, A.M.S.S. **Gênese, química e micromorfologia de horizontes coeso, fragipã e duripã em solos do tabuleiro costeiro no sul da Bahia.** Viçosa, MG:UFV, 2001, 139p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2001
- MULLINS, C.E. Hardsetting soils. In: SUMNER, M.E., ed. **Handbook of Soils Science.** Madson, CRG Press, 1999. p.G65-G87.
- MYSTKOWSKI, K.; SRODÓN, J.; ELSASS, F. Mean thickness and thickness distribution of smectite crystallites. **Clay Miner.**, v.35, p.545-557, 2000.
- NORFLEET, M.L.; KARATHANASIS, A.D. Some physical and chemical factors contributing to fragipan strength in Kentucky soils. **Geoderma.**, v.71, p.289-301, 1996.
- NORTON, L.D.; HALL, G.F.; SMECK, N.E.; BIGHAM, J.M. Fragipan bonding in a late-eisconsinan loess-derived soil in east-central Ohio. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.48, p.1360-1366, 1984.
- OLIVEIRA, J.B. de; JACOMINE, P.K.T.; CAMARGO, M.N. **Classes gerais de solos do Brasil: guia auxiliar para seu reconhecimento.** Jaboticabal, FUNEP, 1992. 201p.
- OLIVEIRA, L.B. de; DANTAS, H. da S.; CAMPELO, A.B.; GALVÃO, S.J.; GOMES, I.F. Caracterização de adensamento no subsolo de uma área de tabuleiro da Estação Experimental do Curado, Recife. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.3, p.207-214, 1968.
- OLIVEIRA, L.B. de; MELO, V. de. Caracterização físico-hídrica do solo. I. Unidade Itapirema. **Pesquisa Agropecuária Brasileira.** v.5, p.35-48, 1970.
- PLANÇON, A.; GIESE, R.F.; SNYDER, R. The Hinckley index for kaolinites. **Clay Miner.**, v.23, p.249-260, 1988.
- PLANÇON, A.; GIESE, R.F.; SNYDER, R., DRITS, V.A.; BOOKIN, A.S. Stacking faults in the kaolin-group minerals: defect structures of kaolinite. **Clays Clay Miner.**, v.37, p.203-210, 1989.
- PLANÇON, A.; TCHOUBAR, C. Determination of structural defects in phyllosilicates by x-ray diffraction.II. Nature and proportion of defects in natural kaolinites. **Clays Clay Miner.**, v.25, p.436-450, 1977.
- PLANÇON, A.; ZACHARIE, C. An expert system for the structural characterization of kaolinites. **Clay Miner.**, v.25, n.3, p.249-261, 1990.
- RESENDE, M. **Pedologia.** Viçosa. Imprensa Universitária. 1982. 100p.
- REYNOLDS, R.C. **Principles and techniques of quantitative analysis of clay minerals by x-ray powder diffraction.** PEVEAR, D.R.; MUMPTON, F.A. (Eds.). Quantitative mineral analysis of clays: Workshop Lectures, vol.1. Clay Minerals Society, Boulder, CO,1989, p. 4-37.
- REZENDE, J. de O. **Solos coesos dos Tabuleiros Costeiros: Limitações agrícolas e manejo.** Salvador: SEAGRI, SPA, 2000. 117p. (Série Estudos Agrícolas, 1).

- RIBEIRO, L.P. Primeira avaliação sobre a gênese de solos coesos da região de Cruz das Almas-BA. In: "Table ronde: organization, dynamique interna de la couverture pedologique et son importance pour la comprehension de la morfogenese. Caen, France. 1991.
- RIBEIRO, L.P. Os **Latossolos Amarelos do recôncavo Baiano: gênese, evolução e degradação**. Salvador, SEPLANTEC/CADCT, 1998. 99p.
- RIBEIRO, M. R. Características morfológicas dos horizontes coesos dos solos dos Tabuleiros Costeiros In: CINTRA, F.L.D.; ANJOS, J.L. & IVO, W.M.P.M. eds. Workshop Coesão em Solos dos Tabuleiros Costeiros, **Anais...** Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2001. p.161-168.
- RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **J. Appl. Cryst.**, v.2, p.65-71, 1969.
- ROLIM NETO, F.C., SANTOS, M.C. Gênese de solo arenoso com lamelas e fragipã no agreste de Pernambuco. **R. Bras. Ci. Solo**, v.18, p.243-253, 1994.
- SCHEINOST, A.C.; SCHULZE, D.G.; SCHWERTMANN, U. Diffuse reflectance spectra of Al substituted goethite: a ligand field approach. **Clays Clay Miner.**, v.47, p.156-164, 1999.
- SCHOBENHAUS, C.; CAMPOS, D.A.; DERZE, G.R.; ASMUS, H.E. **Geologia do Brasil**. DNPM, 1984, 501p.
- SCHULZE, D.G. The Influence of aluminum on iron oxides. VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. **Clays Clay Miner.**, v.32, p.36-44, 1984.
- SCHULZE, D.G.; SCHWERTMANN, U. The influence of aluminium on oxides: X. Properties of Al-substituted goethites. **Clay Miner.**, v.19, p.521-539, 1984.
- SCHWERTMANN, U. The influence of aluminium on iron oxides: IX. Dissolution of Al-goethites in 6M HCl. **Clay Miner.**, v.19, p.9-19., 1984.
- SCHWERTMANN, U.; CARLSON, L. Aluminum influence on iron oxides: XVII. Unit-cell parameters and aluminum substitution of natural goethites. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.58, p. 256-261, 1994.
- SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R.M. **Iron oxides**. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (eds.). Minerals in soil environments. SSSA, Madison, WI, 1989, p.379-438.
- 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.
- SILVA, A.J.N.; RIBEIRO, M.R.; MERMUT, A.R.; BENKE, M.B. Influência do cultivo contínuo da cana-de-açúcar em Latossolos Amarelos coesos do Estado de Alagoas: propriedades micromorfológicas. **R. bras. Ci. Solo**, v.22, p.515-525, 1998.
- SILVA, M.S.L.; RIBEIRO, M.R. Influência do cultivo contínuo da cana-de-açúcar em propriedades morfológicas e físicas de solos Argissolos de Tabuleiros no Estado de Alagoas. **R. bras. Ci. Solo**. 16: 397-402, 1992.

- STANJEK, H.; SCHNEIDER, J. Anisotropic peak broadening analysis of a biogenic soil greigite (Fe_3S_4) with Rietveld analysis and single peak fitting. **Amer. Miner.**, v.85, p.839-846, 2000.
- STANJEK, H.; SCHWERTMANN, U. The influence de aluminium on iron oxides. Part XVI. Hydroxyl and aluminium substitution in synthetic hematites. **Clays Clay Miner.**, v.40, p.347-354, 1992.
- STEINHARDT, G.C.; FRANZMEIER, D.P.; NORTON, L.D. Silica associated with fragipan and non-fragipan horizons. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.43, p.656-657, 1982.
- SUITCH, P.R.; YOUNG, R.A. Atom position in highly ordered kaolinite. **Clays Clay Miner.**, v.31, p.357-366, 1983.
- THENG, B.K.G.; RISTORI, G.G.; SANTI, C.A.; PERCIVAL, H.J. An improved method for determining the specific suface areas of topsoils with varied organic matter content, texture and clay mineral composition. **Eur. J. Soil Sci.**, v.50, p.309-316, 1999.
- TORRENT, J.; BARRÓN, V. The visible diffuse reflectance spectrum in relation to the color and crystalc properties of hematite. **Clays Clay Miner.**, v.52, p.309-317, 2003.
- UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA - UFV. **Caracterização de solos e avaliação dos principais sistemas de manejo dos tabuleiros costeiros do Baixo Rio Doce e das Regiões Norte do Estado do Espírito Santo e sua interpretação para uso agrícola.** Viçosa, UFV, 1984. 153p.
- WATTEL-KOEKKOEK, E.J.W.; VAN GENUCHTEN, P.P.L.; BUURMAN, P., VAN LAGEN, B. Amount and composition of clay-associated soil organic matter in a range of kaolinite and smectitic soil. **Geoderma**, v.99, p.27-49, 2001.
- WEIDLER, P.G.; LUSTER, J.; SCHNEIDER J.; STICHER, H.; GEHRING, A.U. The Rietveld method applied to the quantitative mineralogical and chemical analysis of a ferralitic soil. **Eur.J. Soil Sci.**, v.49, p.95-105, 1998.
- WELLS, N., NORTHEY, R.D. Strengths of a densipan, humus-pan and clay-pan in a spodosol developed under kauri (*Agathis australis*) and the implications for soil classification. **Geoderma**, v.35, p.1-13, 1987.
- WHITTIG, L.D.; ALLARDICE, W.R. **X-ray diffraction techniques.** Chapter 12. In: KLUTER, A. Methods of soil analysis. Part1. Physical and Mineralogical Methods. 2^a ed. Amarican Society of Agronomy. Num. 9 (part1). 331-362p. 1986.
- WINTERS, E. Silica hardpan development in the red and yellow podzolic soil region. **Soil. Sci. Soc. Am. Proc.**,v.7, p.437-449, 1942.

CAPÍTULO 2

GÊNESE DE HORIZONTES COESOS E FRAGIPÃ DE SOLOS DO AMBIENTE TABULEIROS COSTEIROS

RESUMO

CORRÊA, Marcelo Metri. **Gênese de horizontes coesos e fragipã de solos do ambiente Tabuleiros Costeiros**. Viçosa: UFV, 2005. Cap.2, 72p. (Tese - Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas).

O objetivo do presente trabalho foi avaliar física, química, mineralógica e micromorfológicamente, solos vermelhos, amarelos e acinzentados coesos em topossequência na região dos Tabuleiros Costeiros do Sul da Bahia e Norte do Espírito Santo, assim como os possíveis mecanismos físicos, químicos e, ou mineralógicos que promovem a coesão temporária dos solos. Para tanto, foram realizadas análises física e química de rotina, determinação da relação argila fina/argila grossa, caracterização espectral por espectroscopia de reflectância difusa (ERD), superfícies específica por BET-N₂ e adsorção de vapor de água, digestão sulfúrica da fração TFSA, extração seletiva de ferro por DCB e oxalato ácido de amônio, susceptibilidade magnética, quantificação e qualificação da fração argila por DRX, utilizando-se o modelo proposto por Rietveld e análises de microscopia eletrônica de varredura em agregados indeformados e micromorfologia de lâminas delgadas impregnadas com resina. Baseado nas análises realizadas, as principais conclusões foram: a) os valores de V%, Fe_{DCB} e Fe_{H₂SO₄} indicam a presença de materiais de origem distintos na região estudada: sedimentos do Grupo Barreiras e rochas do Pré-Cambriano, possivelmente, mesocráticas; b) os teores de Fe, Si e Al extraídos por DCB e oxalato e suas relações, sugerem que a gênese dos horizontes coesos não se deve à presença de agentes cimentantes; c) as análises químicas, físicas e micromorfológica indicam que a gênese dos horizontes coesos deve-se ao

maior conteúdo de argilas muito finas, principalmente menores que $0,2\ \mu\text{m}$, translocadas entre horizontes ou dentro do mesmo horizonte como argila dispersa; d) a maior coesão observada para o Argissolo Amarelo localizado em clima mais seco, em relação àqueles em clima mais úmido, pode ser devida à sua granulometria menos argilosa e maior quantidade de feições de iluviação de argila; e) devido às maiores concentrações, as formas de baixa cristalinidade de Al e Si desempenham um papel relevante na gênese dos fragipãs estudados, principalmente naqueles presentes nos Espodosolos.

ABSTRACT

CORRÊA, Marcelo Metri. **Genesis of hardsitting horizons and fragipan in soil from “Tabuleiros Costeiros” environment.** Viçosa: UFV, 2005. Cap.2, 72p. (Tese - Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas).

The objective of this study was to evaluate the physical, chemical, mineralogical and micromorphological characteristics of the cohesive red, yellow and grayish soils in toposequence of the “Tabuleiros Costeiros” region on southern Bahia and northern Espírito Santo states and the mechanisms promoting the temporary cohesion of the soils. Therefore, the following procedures were adopted: the routine physical and chemical analyses; determination of the coarse clay/fine clay ratio; spectral characterization by the diffuse reflectance spectroscopy; specific surface by BET-N₂ and water vapor adsorption; sulfuric digestion of the TFSA fraction; selective iron extraction by DCB and ammonium acid oxalate; magnetic susceptibility; quantification and qualification of the clay fraction by DRX, using the model proposed by Rietveld; and scanning-electron microscopy analyses in non-deformed aggregates and the micromorphology of thin plates impregnated with resin. The conclusions were: a) the values of V%, Fe_{DCB} and Fe_{H₂SO₄} point out the presence of different parent materials in the studied area: sediments of the Barreiras Group, and Pre-Cambrian rocks that would probably be mesocratic; b) the contents of Fe, Si and Al extracted by DCB and oxalate as well as their relationships suggest that the genesis of the cohesive horizons would not be due to the presence of cementing agents; c) the chemical, physical and micromorphological analyses indicate that the genesis of the cohesive horizons is due to the highest content of very fine clays, mainly smaller than 0.2 μ m, translocated among horizons or inside of the same horizon as dispersed clay; d) the highest cohesion observed in the Yellow Ultisol found under a drier climate, relative to those under more humid climate could be due to its less loamy granulometry and the largest amount of clay illuviation features; e) the poor crystallinity forms of Al and Si plays a relevant role in the genesis of the studied fragipans, mainly in those found in Spodosols, because their highest concentrations.

1. INTRODUÇÃO

Os Tabuleiros Costeiros constituem uma unidade geomorfológica posicionada no sentido norte-sul, com largura variando entre 20 e 120 km e altitude de 20 a pouco mais de 120 m, emoldurando os terrenos sobre rochas do escudo cristalino (principalmente rochas gnaissícas e graníticas), que se erguem da costa para o interior, dando início ao Planalto Brasileiro (DNPM, 1984). O relevo caracteriza-se por uma topografia plana, dissecada por vales profundos de encostas com forte declive, podendo chegar a suave ondulado e ondulado nas áreas onde ocorreram fortes dissecamentos (EMBRAPA, 1977; OLIVEIRA et al. 1992; REZENDE, 2000). Sua geologia é composta, principalmente, de sedimentos de textura variada, afossilizados do Grupo Barreiras e, em menor proporção, de materiais do Pré-cambriano (rochas graníticas e gnaissicas) presentes na forma de batólitos, que podem ou não estar expostos, com tamanho variado.

Os solos da região dos Tabuleiros Costeiros são predominantemente Latossolos Amarelos e Argissolos Amarelos, encontrando-se, também, em menor expressão, os Espodossolos, Argissolos Acinzentados, Neossolos Quartzarênicos e Plintossolos (BRASIL, 1976; OLIVEIRA et al, 1992; EMBRAPA, 1995; JACOMINE, 1996). Contudo, alguns trabalhos relatam a presença de solos vermelhos na região dos Tabuleiros Costeiros do Estado da Bahia (MOREAU, 2001).

Todos os solos da região possuem fortes limitações agrícolas naturais como por exemplo, baixa fertilidade e baixa reserva em nutrientes. Além disso, podem apresentar horizontes subsuperficiais endurecidos que reduzem a profundidade efetiva do solo e, consequentemente, o desenvolvimento do sistema radicular. O endurecimento é, normalmente constatado no horizonte A e topo do B dos LA e PA, quando secos, sendo sua dureza tão expressiva que mereceu a adoção da adjetivação “coeso” para estes solos (BRASIL 1972; EMBRAPA, 1977 e 1978; BRASIL, 1983, dentre vários outros).

O caráter coeso, ainda que de definição pouco consistente, foi e continua sendo utilizado na estruturação taxonômica de Latossolos no atual Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) (EMBRAPA, 1999). Levantamentos pedológicos realizados na área dos Tabuleiros Costeiros, em todo Brasil, também comprovam sua existência em Argissolos Amarelos, Argissolos Acinzentados e Plintossolos (ANJOS, 1985; FONSECA, 1986; JACOMINE, 1996; NASCIMENTO, 2001; JACOMINE, 2001; RIBEIRO, 2001). Recentemente, KER e CURI (2005, comunicação pessoal) destacam a frequente ocorrência de solos vermelhos coesos na região dos Tabuleiros do Sul da Bahia e Nordeste de Minas Gerais.

Vários foram os trabalhos direcionados ao estudo da gênese dos horizontes coesos de Latossolos e Argissolos Amarelos no Brasil (ACHÁ-PANOSO, 1976; UFV, 1984; ANJOS, 1985; FONSECA, 1986; FERREIRA, 1988 MEIRELES & RIBEIRO, 1995; RIBEIRO, 1998; MOREAU, 2001). Entretanto, dentre os resultados encontrados, muitos mostram-se contraditórios e poucos conclusivos. Além disto, muitos foram realizados com horizontes não típicos, tendo, como consequência, a geração de dados não representativos. Isto vale tanto no que se refere à gênese desses solos, como também na aplicação direta e imediata do conhecimento adquirido no direcionamento de práticas de preparo do solo, particularmente aquelas relacionadas à profundidade de subsolagem e necessidade de adaptação de equipamentos agrícolas indispensáveis ao rompimento da camada coesa (ou parte dela). O conhecimento correto sobre os horizontes coesos pode permitir implantação mais racional e maior desenvolvimento de culturas nas áreas de ocorrência de solos dessa natureza, como o eucalipto (BA e ES), citros (SE) e cana-de-açúcar (PE e AL).

Somando a tudo isto, merecem destaque os poucos trabalhos contemplando estudos concernentes aos fragipãs, duripãs, ortsteins e horizontes plácicos, muito comuns nas áreas mais deprimidas dentro do domínio dos LA e PA coesos. Tais áreas, popularmente referenciadas como “mussunungas” (solos arenosos que acumulam água), ocupam áreas expressivas no Sul da Bahia e no Norte do Espírito Santo e, invariavelmente, vêm sendo restringidas para exploração agrícola sobretudo com eucalipto. Atualmente, a principal hipótese procura relacioná-los à ação conjunta de eluviação e destruição de argila, condicionada pelas reações de acidólise e ferrólise. A evolução de Argissolo/Latossolo para Espodosso foi descrita por CHAUVEL (1982) e LUCAS et al. (1984) para a região Amazônica e por MELO e SANTOS (1996) e FILIZOLA et al. (2001) para os solos dos Tabuleiros Costeiros de Pernambuco, dentre outros.

O presente trabalho foi conduzido a fim de avaliar física, química, mineralógica e micromorfológicamente, as toposseqüências de solos vermelhos e amarelos coesos (Argissolos) e Espodossolos com e sem fragipã, na região dos Tabuleiros Costeiros do Sul da Bahia e Norte do Espírito Santo, bem como identificar os possíveis mecanismos físicos, químicos e, ou mineralógicos, que promovem a coesão temporária dos solos e a ocorrência de fragipãs.

2. MATERIAL E MÉTODOS

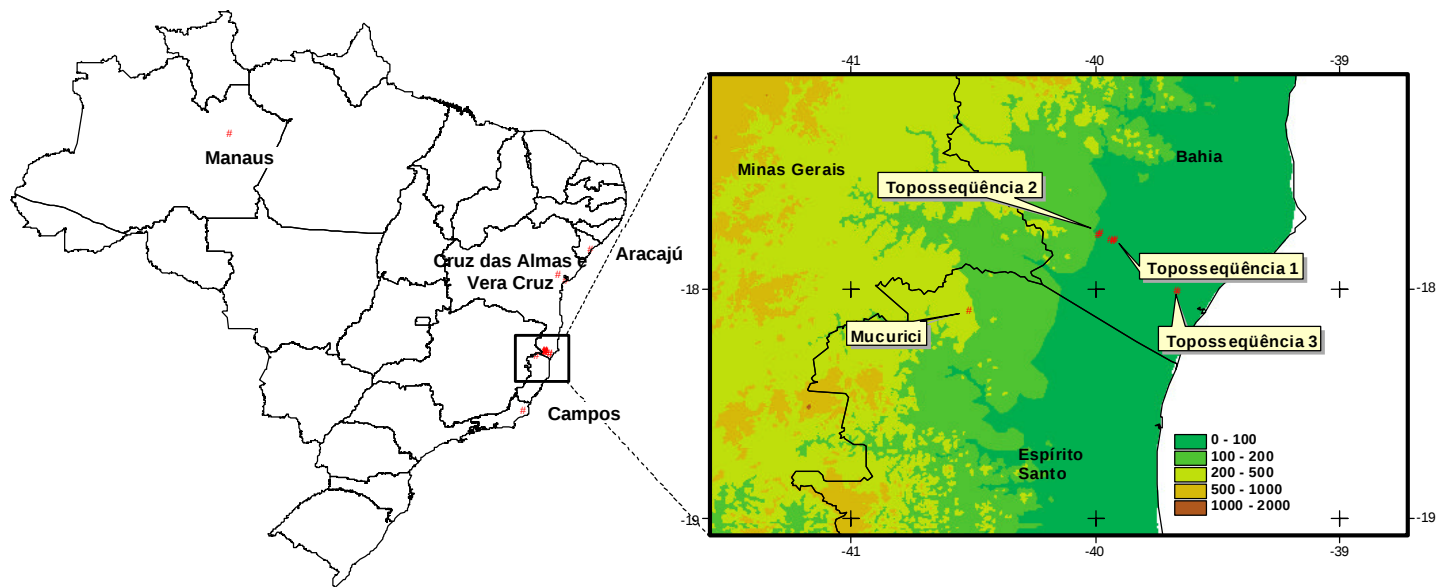
2.1. Descrição dos locais de coleta das amostras de solo

Foram descritos e coletados 9 (nove) perfis de solo, conforme LEMOS e SANTOS (1996), classificados como Argissolo Vermelho latossólico (2 perfis), Argissolo Amarelo latossólico (1 perfil), Argissolo Amarelo (3 perfis), Argissolo Acinzentado (1 perfil) e Espodossolo (2 perfis), em área de elevada precipitação e sem déficit hídrico pronunciado, no município de Teixeira de Freitas-BA. Para avaliação do possível efeito de ciclos de umedecimento e secagem na coesão, foi coletado, ainda, um perfil de Argissolo Amarelo em área bem mais seca, no município de Mucuricí-ES (Fig. 1)

2.2. Análises física e química de rotina

Foram determinadas a composição granulométrica, a argila dispersa em água, a densidade do solo (método do torrão parafinado) e de partículas e calculados o grau de flocculação e a porosidade total, todos segundo as metodologias constantes em EMBRAPA (1997).

Com relação às análises químicas, procedeu-se à determinação de: pH em água e KCl 1 mol L^{-1} ; o carbono orgânico total pelo método de YOEMANS e BREMNER (1988); e os cátions sódio e potássio por fotometria de chama, após extração com HCl $0,05\text{ mol L}^{-1}$. O cálcio, magnésio e alumínio trocáveis, por



Topossequências:

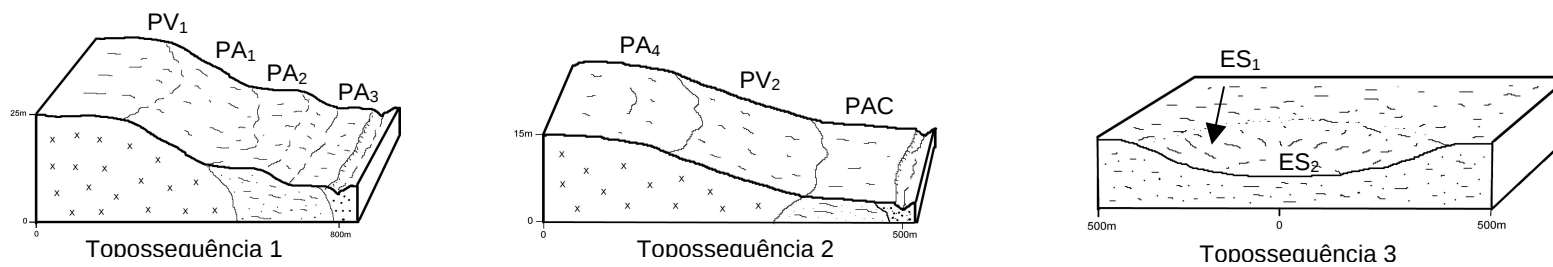


Figura 1: Localização dos perfis coletados e a representação de suas topossequências.

extração com KCl 1 mol L⁻¹ e determinação por espectrofotometria de absorção atômica. A acidez potencial (Al³⁺ + H⁺) foi avaliada por extração com acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ a pH 7,0. O fósforo disponível foi determinado por colorimetria, usando ácido ascórbico como redutor, após a extração com solução de HCl 0,05 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,025 mol L⁻¹ (Mehlich-1). Todo o procedimento foi baseado na metodologia constante em EMBRAPA (1997).

2.3. Outras análises físicas

2.3.1. Relação argila grossa/argila fina

Inicialmente, efetuou-se a remoção dos óxidos de ferro de 2 g de TFSA, por meio de 5 extrações sucessivas de ditionito-citrato-bicarbonado à temperatura ambiente (SCHWERTMANN & CARLSON, 1994). A dispersão do material desferrificado foi realizada com solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹. Em seguida, o material foi transferido para um becker de 500 mL, onde foi promovida a separação da fração coloidal por meio de sucessivas sifonações e agitações (princípio da decantação da Lei de Stokes), até a obtenção de uma suspensão totalmente translúcida. Dessa forma, foi obtida a argila total desferrificada, que foi separada em argila grossa (entre 2 e 0,2 µm) e argila fina (menor que 0,2 µm) por centrifugação. Para tanto, foi aplicada a equação modificada da Lei de Stokes (JACKSON, 1969), para obtenção dos valores de rotação e tempo adequados para centrifugação.

$$T_m = \frac{63.10^8 h \log\left(\frac{r}{s}\right)}{Nm^2 D^2 \Delta r},$$

em que,

T_m = tempo em minutos;

η = viscosidade (poison);

r = distância entre o centro do rotor e a superfície da amostra (cm);

s = distância entre o centro do rotor e a superfície da suspensão (cm);

Nm = rpm (Ex. 3500);

D = diâmetro da partícula (µ); e

Δρ = diferença entre as densidades das partículas e do líquido utilizado para suspensão (H₂O destilada), corrigido de acordo com a temperatura.

As centrifugações (média de 20) foram realizadas até que a suspensão se mostrasse, totalmente, translúcida. Entre cada seção de centrifugação, as amostras foram novamente agitadas e dispersas, utilizando-se ultrassom e solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹, respectivamente.

2.3.2. Caracterização espectral

A cor e as características mineralógicas a ela relacionadas foram determinadas por espectrofotometria de reflectância difusa (ERD), em amostras de TFSA e argila (BARRÓN & TORRENT, 1986; TORRENT & BARRÓN, 1993). Para ambas, foi tomado, aproximadamente, 1 g de material finamente triturado em almofariz de ágata, até não mais se notar alteração na cor do material com a passagem do pistilo. Os espectros das amostras de TFSA foram registrados no intervalo de comprimento de onda entre 350 e 900 nm (faixa do visível), em um VARYAN, modelo CARY 1E, com esfera integradora acoplada de 60 mm de diâmetro, sendo usado o sulfato de bário (Merck White Standard, DIN 5033) como valor de referência para o branco (padrão). Para a fração argila (dois horizontes por perfil; coeso e não coeso), o comprimento de onda registrado foi mais amplo, variando de 300 a 2500 nm (faixa do visível e infravermelho). Neste, utilizaram-se, como referência, os valores obtidos em Teflon (AVIAN Technologies Dried and Blended AT-PTFE 500 Powder).

Os espectros de reflectância obtidos foram transformados em formato ASCII e analisados por meio de uma série de programas BASIC-DOS. Desta forma, obteve-se a função de Kubelka-Munk [$f(R)=(1-R)^2/2R$], sua respectiva segunda derivada (KOSMAS et al., 1984; SCHEINOST et al. 1998) e os coeficientes de cor do sistema CIE (X, Y, Z). Nos espectros da segunda derivada, foram determinadas as amplitudes de bandas associadas aos comprimentos de onda entre 420 e 450 nm e entre 530 e 570 nm, relacionadas à goethita (A_{GT}) e hematita (A_{HM}).

Os coeficientes do sistema CIE foram transformados, matematicamente, para o sistema Munsell (matiz, valor e croma) por meio do software MUNSELL, para posterior comparação com os valores obtidos em campo. A partir desses coeficientes, foram calculados os índices de avermelhamento (IV) (TORRENT

et al., 1980; BARRÓN, 1982) e fator de avermelhamento (FV) (SANTANA, 1984), por meio das equações

$$IV = (10 - M) \times \frac{C}{V} \quad \text{e} \quad FV = (10 - M) + \frac{C}{V},$$

em que M, C e V são a matiz, croma e valor, respectivamente. Os valores da matiz foram transformados para uma escala YR (2,5Y=12,5; 10YR=10; 7,5YR=7,5; 5YR=5; 2,5YR=2,5).

Adotando-se o mesmo procedimento acima descrito, a cor foi também determinada em amostras de TFSA, antes e após 1, 2 e 3 extrações sucessivas com ditionito-citrato-bicarbonato (MEHRA & JACKSON, 1960). Tais dados foram representados em sistema Munsell, por meio de um diagrama de cromaticidade, mantendo-se valor igual a 7.

2.3.3. Determinação da relação hematita/(hematita + goethita)

A relação hematita/(hematita + goethita) foi determinada, utilizando-se técnicas de espectroscopia de reflectância difusa (ERD) e difratometria de raios X para amostras de TFSA e argila. No caso do ERD, utilizou-se a relação das amplitudes de bandas associadas aos comprimentos de onda, relacionados à goethita (A_{Gt}) e hematita (A_{Hm}) (item 2.3.2). Na DRX, essa relação foi calculada por meio do modelo de ajuste total do espectro de DRX (RIETVELD, 1969).

O método de Rietveld (RIETVELD, 1969) foi aplicado em amostras de concentrados de óxidos de ferro, por meio do software RIETICA (HUNTER & HOWARD, 2000) e dados cristalográficos do MINCRYST database (www.database.iem.ac.ru) da goethita, hematita, quartzo, rutílo e anatásio. Como modelo de função de forma de pico, utilizou-se o pseudo-Voigt (combinação linear das funções de Lorentz e Gauss). No total, foram ajustados, aproximadamente, 35 parâmetros que incluem os da célula unitária, zero 2θ , fator de escala, dentre outros. A largura a meia altura (β) do pico foi modelada, a partir de uma função quadrática com três parâmetros refináveis, representados por U, V e W (CAGLIOTI, et al. 1958). Todos os parâmetros da célula unitária foram refinados, seletivamente. A linha de base foi modelada por uma função polinomial com quatro parâmetros. O uso da função de correção

da orientação preferencial não foi utilizada, devido à ausência de minerais com morfologia que favoreçam esse aspecto (caulinita). Para descrever a qualidade do refinamento, foram observados os índices R e a linha de diferença, os quais representam o desvio entre a difração observada e calculada.

A composição mineralógica foi expressa em fração de peso (w) para cada i componente, ajustada a 100% e calculada por meio da equação

$$w_i = \frac{S_i r_i}{\sum_{j=1}^n S_j r_j}$$

em que S_i é o fator de escala do mineral i ; n , o número total de mineral da fase; e r , sua densidade, calculada a partir do volume derivado do refinamento dos parâmetros da célula unitária. De posse dos conteúdos dos óxidos de Fe, calculou-se a relação hematita/(hematita + goethita).

2.3.4. Superfície específica

A superfície específica (SE) da TFSA foi determinada por meio do método de sorção de vapor de água (QUIRK, 1955). Para tanto, foram utilizadas amostras de 3 gramas de TFSA, que permaneceram em dessecador com P_2O_5 até atingir peso constante (8 dias). Em seguida, essas amostras foram postas em outro dessecador com acetato de potássio, durante o mesmo intervalo de tempo. De acordo com o autor, a diferença de peso entre estes dois tratamentos é multiplicada por um fator de 3,6 para obtenção da SE ($m^2 g^{-1}$).

A superfície específica (SE BET- N_2) também foi determinada na fração argila fina, desferrificada e tratada para eliminação da matéria orgânica, de alguns perfis selecionados. Foi utilizado o Surface Area Analyzers, modelo ASAP 2010 (Micromeritics®), sendo a determinação conduzida em atmosfera de nitrogênio (adsorbato).

2.4. Outras análises químicas

Os elementos Si, Al, Fe, Ti e Mn da fração TFSA foram determinados por espectroscopia de emissão de plasma, após digestão com ácido sulfúrico

(EMBRAPA, 1997). O Si, Al e Fe em TFSA foram também determinados após extrações sucessivas com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) (MEHRA & JACKSON, 1960) e uma única extração com oxalato ácido de amônio (MCKEAGUE & DAY, 1966).

2.5. Análises mineralógicas

2.5.1. Identificação dos componentes da TFSA

Os minerais da TFSA foram identificados por difratometria de raios X (DRX), em aparelho SIEMMENS D-5000 com radiação $\text{CoK}\alpha$, dispondo de monocromador de grafite e operado a 40kV e 25 mA. O conjunto foi montado em suporte de alumínio, após pressão suave da amostra sobre papel rugoso, de forma a minimizar a orientação preferencial das partículas. As irradiações promovidas variaram de 4 a 60 °2θ, com intervalo de 0,05 °2θ a cada 8 segundos.

2.5.2. Susceptibilidade magnética

A susceptibilidade magnética foi determinada em amostras de concentrados de óxidos de ferro de solos vermelhos, os quais foram obtidos por dissolução seletiva dos materiais silicatados presentes em amostras de argila, utilizando solução de NaOH 5 mol L⁻¹, de acordo com KÄMPF e SCHWERTMANN, 1982. Para tanto, utilizou-se 0,1000 g de amostra, transferida para pote plástico apropriado e levada para leitura em aparelho Magnetic Susceptibility Meter MS2 Bartington. O valor da susceptibilidade foi obtido, empregando-se a equação

$$c(m^3kg^{-1}) = \frac{\text{leitura}}{\text{massa}(g)} 10^{-7}$$

2.6. Microscopia eletrônica de varredura

Para avaliação da organização natural das partículas, estudaram-se pequenos torrões de solo indeformados, em microscopia eletrônica de

varredura. A observação foi realizada em baixo vácuo, sem impregnação com ouro, em aparelho FEI QUANTA 200.

2.7. Análise micromorfológica

As amostras de horizontes coesos e não coesos (porção inferior do B) foram coletadas, secas em estufa com circulação forçada de ar a 35°C e, posteriormente, impregnadas com resina de poliéster. Os cortes e a confecção das lâminas delgadas (com e sem lamínula) foram realizados na *Universidad Politecnica de Madrid* (Espanha). As feições micropedológicas foram analisadas, de acordo com FITZPATRICK (1993).

2.8. Análise sedimentológica

A uniformidade dos materiais do solo foi avaliada, por meio de exame microscópico dos grãos de areia grossa (2-0,25 mm) e fina (0,25-0,05 mm) ao microscópio óptico, estimando-se o arredondamento e esfericidade por comparação (SUGUIO, 1973).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização morfológica

As características morfológicas são, resumidamente, descritas no Quadro 1. Foram observadas variações em cor, estrutura e consistência entre os horizontes e entre os solos estudados. Os Argissolos apresentaram cores amareladas (matizes 10YR e 7,5YR) e avermelhadas (matiz 2,5YR) e estrutura predominantemente em blocos subangulares no horizonte Bt, com fraco a moderado grau de desenvolvimento. Sob pressão, os blocos da parte superior do Bt rompiam-se na forma de “lascas” mais ou menos paralelos à parede do perfil. Um melhor desenvolvimento estrutural, com forma arredondada (granular), foi identificado nos horizontes superficiais em razão dos maiores conteúdos de matéria orgânica (MO) (Quadro 3). A consistência variou de muito friável a firme, quando úmido e de ligeiramente plástica a muito plástica e ligeiramente pegajosa a muito pegajosa, quando molhado.

As avaliações da estrutura e consistência, aliadas ao exame em campo de resistência à penetração da faca, possibilitam a identificação do caráter latossólico e coeso (EMBRAPA, 1999) em alguns perfis de Argissolos. Os Argissolos latossólicos têm sido descritos (BRASIL, 1972; MELO & SANTOS, 1996; MOREAU, 2001) como tendo características morfológicas gerais dos Argissolos, mas diferindo destes por apresentarem estrutura “maciça porosa” (tipicamente latossólica) e consistência normalmente

Quadro 1: Características morfológicas dos solos estudados

Hor.	Prof. (cm)	Cor (úmido)	Estrutura	Consistência			Trans.
				seca	úmida	molhada	
TOPOSSEQUÊNCIA 1							
Argissolo Vermelho Eutrófico latossólico (PV ₁)							
A	0 - 12	5YR 3/4	3PMBIs Bla	-	Fi	PI Pe	cp
BA	- 24	3,5YR 4/6	12 P M Bls	-	Fi	PI Pe	gp
Bt ₁	- 56	2,5YR 4/8	12 P M Bls	-	Fi	PI Pe	dp
Bt ₂	- 97	2,5YR 4/8	1 M Bls	-	MFr	PI Pe	dp
Bt ₃	- 170+	2,5YR 4/8	1 M Bls	-	MFr	PI Pe	-
Argissolo Amarelo Eutrófico (PA ₁)							
A	0 - 5	10YR 2/1	Gs 2 M Gr	-	MFr	LgPI LgPe	cp
AB	- 19	10YR 5/4	1 P Bls	-	Fr	LgPI LgPe	gp
BA	- 33	10YR 5/6	12 P M Bls	-	Fi	PI Pe	gp
Bt ₁	- 70	10YR 6/8	12 P M Bls	-	Fi	MtPI MtPe	dp
Bt ₂	- 110	10YR 6/8	12 P M Bls	-	Fi	MtPI MtPe	dp
Bt ₃	- 150+	10YR 6/8	12 P M Bls	-	Fi	MtPI MtPe	-
Argissolo Amarelo Distrófico (PA ₂)							
Ap ₁	0 - 7	10YR 3/1	Gs 2 G Gr	-	-	ñPI ñPe	gp
Ap ₂	- 17	10YR 3/2	12 P Bls	-	-	ñPI LgPe	cp
BA	- 41	2,5YR 5/4	12 P M Bls	-	-	LgPI LgPe	gp
Bt ₁	- 75	10YR 5/8	1 P M Bls	-	-	PI Pe	dp
Bt ₂	- 124	10YR 5/8	1 P M Bls	-	-	PI Pe	dp
Bt ₃	- 150+	10YR 5/8	1 P M Bls	-	-	PI Pe	-
Argissolo Amarelo Distrófico (PA ₃)							
Ap	0 - 12	10YR 3/2	Gs 2 P M Gr Bls	-	Fr	ñPI ñPe	cp
AB	- 25	10YR 5/3	1 P Bls	-	MFr	ñPI ñPe	gp
BA	- 43	10YR 5,5/4	1 P M Bls	-	MFr	LgPI LgPe	dp
Bt ₁	- 75	10YR 6/4	1 P M Bls	-	Fr	LgPI LgPe	ap
Cx ₁	- 90	10YR 6/6	Ma coesa	-	Fr	LgPI LgPe	ap
Cxf ₂	- 102	10YR 6/6; 2,5YR 5/8; 5YR 4/6; 10YR 6/8	Ma coesa	-	Fr c/ MFi	LgPI LgPe	gp
2Cxf ₃	- 130+	10YR 7/1 ms. a gr di 2,5YR 4/6	Ma coesa	-	Fr c/ MFi	LgPI LgPe	-
TOPOSSEQUÊNCIA 2							
Argissolo Amarelo Eutrófico latossólico (PA ₄)							
Ap	0 - 16	10YR 3/3	2PMBIs 3MGr	LD	Fr	PI Pe	cp
BA	- 28	7,5YR4/6	2 P M Bls	-	Fi	PI Pe	gp
Bt ₁	- 54	7,5YR 5/6	2 P M Bls	-	Fi	PI Pe	dp
Bt ₂	- 85	7,5YR 5/8	2 P M Bls	-	Fr	PI Pe	dp
Bt ₃	- 126	7,5YR 5/8	12 P M Bls	-	Fr	PI Pe	dp
Bt ₄	- 160+	7,5YR 5/8	1 P M Bls	-	MFr	PI Pe	-
Argissolo Vermelho Eutrófico latossólico (PV ₂)							
Ap	0 - 12	5YR 4/4	23 P M Bls	MD	Fi	PI Pe	cp
BA	- 36	2,5YR 4/7	2 P M Bls	D	Fi	PI Pe	gp
Bt ₁	- 66	2,5YR 4/8	12 P M Bls	Ma	Fr	PI Pe	dp
Bt ₂	- 114	2,5YR 4/8	1 P M Bls	Ma	Fr	PI Pe	dp
Bt ₃	- 170+	2,5YR 4/8	1 P M Bls	Ma	MFr	PI Pe	-
Argissolo Acinzentado Distrófico (PAC)							
Ap ₁	0 - 5	10YR 3,5/1	Gs 2 P G Gr	-	Fr	LgPI LgPe	gp
Ap ₂	- 19	10YR4/1	2 P M Bls	-	Fr	LgPI LgPe	cp
BA	- 40	10YR 5/2	2 P M Bls	-	Fi	PI Pe	gp
Bt ₁	- 75	10YR 6/2	12 P M Bls	-	Fi	MPI MPe	gp
Bt ₂	- 126	10YR 7/2	12 P M Bls	-	Fi	MPI MPe	gp
Bt ₃	- 150+	10YR 7/2	12 P M Bls	-	Fi	MPI MPe	-

Quadro 1: Características morfológicas dos solos estudados (cont.)

Hor.	Prof. (cm)	Cor (úmido)	Estrutura	Consistência			Trans.
				seca	úmida	molhada	
TOPOSSEQUÊNCIA 3							
Espodossolo Ferrocárbico órtico argilúvico (ES ₁)							
Ap	0 - 14	10YR 3/1	Gs	So	So	ñPI ñPe	cp
AE	- 34	10YR 4/2	Gs	So	So	ñPI ñPe	gp
E ₂	- 51	10YR 5/3	Gs	So	So	ñPI ñPe	ap
Bh	- 58	10YR 3,5/3	1 M Bls	-	Fr	LgPI LgPe	cp
Bhs	- 76	10YR 4/4	2 P M Bls	-	Fi	LgPI LgPe	gp
ms. c md di 10YR 4/6							
Bs	- 92	10YR 4/4	1 M Bls	-	Fi	LgPI LgPe	cp
2Bt ₁	- 112	10YR 6/4	2 M Bls	-	Fi MFi	PI Pe	gp
ms.c md df10YR 5/3							
2Bt ₂	- 160+	10YR 6/6	2 P M Bls	-	Fi	PI Pe	-
ms. p pq di 10YR 6/8							
Espodossolo Ferrocárbico órtico (ES ₂)							
Ap	0 - 20	10YR 3/1	Gs	So	So	ñPI ñPe	cp
E	- 52	10YR 5/2	Gs	So	So	ñPI ñPe	ao
Bh	- 57	5YR 3/2	1 P Bls	LD	Fr	LgPI LgPe	go
Bhs ₁	- 74	5YR 3/2	1 P Bls	D	Fi	ñPI ñPe	gp
Bhs ₂	- 90	5YR 3/3	1 P Bls	D	Fi	ñPI ñPe	go
2Chxf ₁	- 118	Vr. 7,5YR 6/8; 10YR 6/2; 10YR3/6; 2,5YR 4/6	Ma Mt coesa	ED	MFi	-	gp
2Cxf ₂	- 160+	Vr. 2,5YR 6/6; 10YR 5/6; 10YR 3/3	Ma Mt coesa	ED	Mfi	-	-

Estrutura: 1 – fraca; 2 – moderada; 3 – forte; MP – muito pequena; P – pequena; M – média; G – grande; Gr – granular; Bla – blocos angulares; Bls – blocos subangulares; Gs – grão simples. Ma – maciça. Consistência: So – solto; Ma – macio; LD – ligeiramente dura; D – duro; MD – muito duro; ED – extremamente duro; MFr – muito friável; Fr – friável; Fi - firme; MFi – muito firme; ñ – não; Lg – ligeiramente; Mt – muito; PI – plástico; Pe – pegajoso. Transição: p – plana; o - ondulada; a – abrupta; g – gradual; d – difusa; c – clara. Cor: vr – variegado; ms – mosqueado; p – pouco; c – comum; a – abundante; di – distinto; df – difuso; pq – pequeno; md – médio; gr – grande.

muito friável (úmido) na base do horizonte B. Este caráter foi verificado nos perfis de maiores cotas das topossequências 1 e 2, tanto para Argissolos Amarelos como para Argissolos Vermelhos, caracterizando intensa transformação pedogenética de seus materiais.

O caráter coeso foi observado em todos os Argissolos, mostrando-se, contudo, mais típico nos perfis PA₁ (topossequência 1), PA₄, PV₂, PAC (topossequência 2) e PA₅ (perfil de Mucuricí), nos horizontes BA e Bt₁. A adoção deste caráter para solos vermelhos não é contemplada pelo atual Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) (EMBRAPA, 1999), sendo utilizado como critério de distinção, somente, na classe dos Latossolos Amarelos.

Os Argissolos coesos de coloração avermelhada foram identificados em condição de topo e encosta de toposseqüência de relevo suave-ondulado. Sua presença em áreas do Tabuleiros Costeiros pode ser explicada, baseando-se em duas diferentes hipóteses: a) os sedimentos do Grupo Barreiras eram, anteriormente, vermelhos e foram goethitizados em razão de mudança climática (UFV, 1984); e b) associadas aos sedimentos, existem áreas com presença de rochas meso e melanocráticas do embasamento cristalino, que afloram no material Terciário, as quais, por intemperismo e processos pedogenéticos, originaram esses solos (BRASIL, 1976; MOREAU, 2001). Sua posição na paisagem e os elevados valores de V% e argila na toposseqüência (Quadros 2 e 3), corroboram a hipótese de diferenciação do material de origem. Assim, os solos eutróficos muito argilosos e localizados em topo e encosta de relevo suave-ondulado seriam derivados de materiais do Pré-Cambriano, enquanto aqueles distróficos, argilosos e localizados em terraço plano seriam, tipicamente, do Grupo Barreiras. Neste último grupo, incluem-se os Espodossolos.

Foram coletados, ainda, dois perfis de Espodossolos que compõem a terceira toposseqüência. Localizado em cota mais alta, o perfil ES₁ apresentou característica transicional com Argissolo Amarelo. Neste, foi identificado horizonte Bt abaixo de horizonte espódico, conferindo-lhe o atributo argilúvico em sua classificação (EMBRAPA, 1999). O perfil ES₂ mostrou-se mais típico, com sequência horizonte A-E-Bhs-Cxf e características morfológicas semelhantes a outros perfis descritos na região dos Tabuleiros Costeiros (BRASIL, 1972; MELO & SANTOS, 1996; MOREAU, 2001). O sufixo “x” foi utilizado para identificar presença de horizonte com cimentação aparente e reversível, designado como fragipã.

3.2. Características físicas

A partir dos resultados de análises físicas (Quadro 2), foram identificados solos com textura muito argilosa (Argissolos localizados nas cotas mais altas das toposseqüências 1 e 2), solos com textura argilosa (demais Argissolos) e solos arenosos (Espodossolos). No Espodossolo (ES₂), foi determinado teor de argila de 52 dag kg⁻¹ para o fragipã, muito superior aos 35 dag kg⁻¹, sugerido por PETERSEN et al. (1970) e RICHIE et al. (1974) como

Quadro 2: Caracterização física dos solos estudados

Perfil	Hor.	Areia		Silte	Argila	Argila			AD ^{1/} água	GF ^{2/}	AGF ^{3/} AGG	AGF ^{4/} AGT	Ds	Dp	Poros.	SE	
		grossa	fina			0,2 - 2µm	< 0,2µm	Σ								H ₂ O	BET-N ₂
		dag kg ⁻¹									g cm ⁻³					%	m ² g ⁻¹
PV ₁	A	38	8	5	49	8	32	40	29	41	4,05	0,80	1,28	2,27	44	75	35
	BA	32	8	4	56	7	37	44	40	29	4,99	0,83	1,45	2,06	30	42	40
	Bt ₁	22	6	5	67	15	35	50	35	48	2,27	0,69	1,43	2,27	37	22	37
	Bt ₂	25	7	3	65	12	37	49	0	100	3,08	0,76	1,35	2,50	46	34	36
	Bt ₃	22	7	6	65	nd	nd	nd	0	100	nd	nd	1,27	2,44	48	34	nd
PA ₁	A	70	11	3	16	6	7	13	7	56	1,19	0,54	1,29	2,44	47	166	38
	AB	66	14	3	17	7	10	17	16	6	1,58	0,61	1,60	2,60	38	74	41
	BA	46	13	4	37	13	23	36	34	8	1,69	0,63	1,62	2,27	29	51	45
	Bt ₁	24	7	1	68	18	32	50	50	26	1,75	0,64	1,54	1,96	21	37	41
	Bt ₂	24	7	0	69	12	38	50	34	51	3,17	0,76	1,49	2,33	36	36	42
	Bt ₃	24	8	1	67	2	37	39	1	99	21,13	0,95	1,46	2,30	36	32	39
PA ₂	Ap ₁	78	10	1	11	3	5	8	8	27	1,34	0,57	1,44	2,47	42	96	36
	Ap ₂	80	8	0	12	4	6	10	9	25	1,80	0,64	1,52	2,27	33	79	37
	BA	67	12	1	20	3	16	19	18	10	4,79	0,83	1,54	2,50	38	47	43
	Bt ₁	45	12	1	42	3	27	30	32	24	7,92	0,89	1,45	2,33	38	39	39
	Bt ₂	34	11	0	55	2	37	39	39	29	21,13	0,95	1,56	2,44	36	40	40
	Bt ₃	35	9	1	55	1	37	38	0	100	35,31	0,97	1,50	2,20	32	35	38
PA ₃	Ap	80	10	0	10	3	4	7	6	40	1,44	0,59	1,46	2,33	37	133	nd
	AB	77	11	3	9	3	7	10	8	11	2,31	0,70	1,52	2,50	39	145	nd
	BA	68	13	5	14	3	13	16	13	7	4,35	0,81	1,56	2,44	36	101	nd
	Bt ₁	50	17	8	25	2	19	21	24	4	8,06	0,89	1,54	2,35	35	67	nd
	Cx ₁	44	14	11	31	3	28	31	15	52	10,08	0,91	1,63	2,33	30	461	nd
	Cxf ₂	43	12	9	36	3	34	37	27	25	10,06	0,91	1,53	2,13	28	184	nd
	2Cxf ₃	30	8	10	52	6	44	50	35	33	6,82	0,87	nd	2,13	nd	52	nd

^{1/} argila dispersa; ^{2/} grau de floculação; ^{3/} Argila fina/argila grossa; ^{4/} argila fina/argila total; nd – não determinado

Quadro 2: Caracterização física dos solos estudados (CONTINUAÇÃO)

Perfil	Hor.	Areia		Silte	Argila	Argila			A D ^{1/} água	GF ^{2/}	AGF ^{3/} AGG	AGF ^{4/} AGT	Ds	Dp	Poros.	SE	
		grossa	fina			0,2- 2µm	< 0,2µm	Σ								H ₂ O	BET-N ₂
		dag kg ⁻¹						g cm ⁻³								%	m ² g ⁻¹
PA ₄	Ap	53	11	2	34	6	17	23	19	44	2,82	0,74	1,46	2,30	36	76	nd
	BA	37	11	4	48	4	33	37	34	29	7,58	0,88	1,51	2,33	35	41	nd
	Bt ₁	25	8	5	62	5	43	48	45	27	8,00	0,89	1,43	2,30	38	40	nd
	Bt ₂	21	7	4	68	10	41	51	43	37	3,96	0,80	1,40	2,20	36	40	nd
	Bt ₃	17	6	4	73	40	15	55	0	100	0,38	0,28	1,31	2,38	45	31	nd
	Bt ₄	15	6	6	73	54	2	56	0	100	0,05	0,04	1,25	2,47	49	39	nd
PV ₂	Ap	41	8	7	44	4	34	38	31	30	8,93	0,90	1,22	2,20	44	69	nd
	BA	25	6	7	62	4	46	50	40	35	11,30	0,92	1,49	2,25	34	51	nd
	Bt ₁	31	7	7	55	11	41	52	0	100	3,78	0,79	1,39	2,41	42	77	nd
	Bt ₂	32	9	8	51	12	34	46	0	100	2,74	0,73	1,34	2,41	44	83	nd
	Bt ₃	25	7	10	58	47	7	54	0	100	0,15	0,13	1,42	2,50	43	8	nd
PAC	Ap ₁	68	12	4	16	3	8	11	9	44	2,41	0,71	1,52	2,47	38	115	nd
	Ap ₂	60	13	11	16	4	15	19	15	6	4,12	0,80	1,58	2,44	35	91	nd
	BA	48	12	2	38	4	29	33	30	21	6,69	0,87	1,50	2,35	36	50	nd
	Bt ₁	33	10	2	55	5	46	51	41	25	9,00	0,90	1,56	2,38	34	51	nd
	Bt ₂	19	7	6	68	8	55	63	53	22	6,60	0,87	1,53	2,27	33	57	nd
	Bt ₃	24	6	4	66	8	51	59	54	18	6,59	0,87	1,49	2,22	33	58	nd

^{1/} argila dispersa; ^{2/} grau de floclação; ^{3/} Argila fina/argila grossa; ^{4/} argila fina/argila total; nd – não determinado

Quadro 2: Caracterização física dos solos estudados (CONTINUAÇÃO).

Perfil	Hor.	Areia		Silte	Argila	Argila			AD ^{1/} água	GF ^{2/}	AGF ^{3/} AGG	AGF ^{4/} AGT	Ds	Dp	Poros.	SE	
		grossa	fina			0,2- 2µm	< 0,2µm	Σ								H ₂ O	BET-N ₂
		dag kg ⁻¹									g cm ⁻³					m ² g ⁻¹	
ES ₁	Ap	81	12	5	2	1	0	1	1	50	0,00	0,00	1,53	2,63	42	370	nd
	AE	82	11	3	4	nd	nd	nd	1	75	nd	nd	1,62	2,53	36	nd	nd
	E	75	16	7	2	nd	nd	nd	1	50	nd	nd	1,64	2,60	37	nd	nd
	Bh	70	16	4	10	nd	nd	nd	6	40	nd	nd	1,51	2,56	41	119	nd
	Bhs	65	14	6	15	1	11	12	11	27	7,80	0,89	1,48	2,44	39	158	nd
	Bs	67	14	2	17	1	11	12	10	41	9,14	0,90	1,47	2,53	42	144	nd
	2Bt ₁	53	11	2	34	2	29	31	22	35	12,62	0,93	1,43	2,47	42	67	nd
	2Bt ₂	52	8	4	36	3	37	40	27	25	12,57	0,93	1,55	2,41	36	50	nd
ES ₂	Ap	83	10	4	3	nd	nd	nd	1	67	nd	nd	nd	2,50	nd	179	nd
	E	80	13	6	1	nd	nd	nd	1	0	nd	nd	nd	2,50	nd	nd	nd
	Bh	75	8	6	11	nd	nd	nd	9	18	nd	nd	nd	2,50	nd	127	nd
	Bhs ₁	67	11	4	18	0	9	9	7	61	-	1,00	1,45	2,44	41	208	nd
	Bhs ₂	74	11	4	11	nd	nd	nd	4	64	nd	nd	1,10	2,47	55	410	nd
	2Chxf ₁	54	10	7	29	1	12	14	0	100	10,26	0,91	1,38	2,08	34	538	nd
	2Cxf ₂	46	8	9	37	3	28	31	0	100	10,96	0,92	1,69	2,41	30	117	nd
PA ₅	Ap ₁	64	12	5	19	3	9	12	14	26	3,03	0,75	nd	2,25	nd	61	40
	Ap ₂	62	11	4	23	3	12	16	19	17	3,66	0,79	nd	2,33	nd	50	40
	AB	57	13	3	27	2	13	15	21	22	6,63	0,87	nd	2,33	nd	54	40
	BA	54	13	3	30	nd	nd	nd	26	13	nd	nd	nd	2,30	nd	nd	nd
	Bt ₁	49	11	4	36	4	21	26	29	19	5,16	0,84	nd	2,33	nd	35	43
	Bt ₂	44	10	3	43	3	26	29	34	21	9,69	0,91	nd	2,38	nd	32	40
	Bt ₃	41	10	5	44	2	30	32	1	98	18,12	0,95	nd	2,33	nd	31	40

^{1/} argila dispersa; ^{2/} grau de floculação; ^{3/} Argila fina/argila grossa; ^{4/} argila fina/argila total; nd – não determinado

limite máximo para formação destes horizontes. Possivelmente, sua mineralogia caulinítica, aliada à alta relação argila fina/argila grossa (AGF/AGG) (Quadro 2) são os principais motivos para a ocorrência de fragipã de textura argilosa.

Observou-se tendência de aumento no conteúdo de argila em profundidade e diminuição no percentual de areias grossa e fina. A translocação de argila apresentou-se de tal forma, que foram obtidos gradientes texturais de até 4 para o Argissolo e 17 para o Espodossolo. De acordo com UFV (1984), a ocorrência de gradientes acentuados nos Tabuleiros Costeiros deve-se a uma remoção preferencial das partículas finas, conferida pela estabilidade natural da paisagem. Contudo, o processo de destruição de argila (partículas de caulinítas de pequeno tamanho e, ou alta desordem estrutural) pode ocorrer conjuntamente à essa argiluviação, aumentando, ainda mais, a diferenciação textural (SOIL SURVEY STAFF, 1999).

Além dos fragipãs, os Espodossolos (ES₁ e ES₂) também apresentaram horizontes Bh e Bhs, de textura arenosa, com nítido endurecimento (Quadro 1). Estes resultados indicam a possibilidade de cimentação destes horizontes arenosos por géis amorfos e por materiais de baixa cristalinidade de Si, Al e, ou Fe, com alto teor de carbono (Quadro 4), descrito por TAZAKI et al. (1989). Entretanto, aliada à cimentação química há a possibilidade de existência de “pontes” de materiais muito finos ligando as partículas do solo, uma vez que os horizontes espódicos estudados apresentaram, em média, 13 dag kg⁻¹ de argila, constituída basicamente (90 a 100%) de partículas menores que 0,2 µm (Quadro 2). Conclusão semelhante foi descrita por LAMOTTE et al. (1997a,b) para horizontes arenosos com alta resistência em Neossolos Quartzarênicos e Luvisolos de Camarões (África).

A fração argila fina (AGF) mostrou-se dominante em todos os solos estudados, com valores médios de 93 % e 79 % da argila total para os Espodossolos e Argissolos, respectivamente (Quadro 2). O aumento da relação AGF/AGG (Quadro 2) com a profundidade caracteriza a presença de processo de argiluviação. Seus maiores valores foram obtidos nos horizontes BA e, ou Bt₁ (entre 4 e 11) na maioria dos Argissolos estudados, estando relacionado com a forte resistência à penetração com a faca e demais características morfológicas, que sugeriram a adoção do caráter “coeso” a esses solos. Nos Argissolos cujo gradiente textural mostrou-se mais elevado, as relações

AGF/AGG apresentaram-se altas também nos horizontes Bt₂ e Bt₃ (Quadro 2). De acordo com JACOMINE (1996) e MOREAU (2001), os Argissolos Amarelos com mudança textural mais pronunciada apresentam o caráter coeso até maiores profundidades. Contudo, nesses perfis, as maiores coesões ainda foram observadas nos horizontes BA e, ou Bt₁.

A relação positiva entre os teores de argila fina e argila dispersa em água (AD) (Fig. 2), contribui para a compreensão sobre a gênese dos horizontes coesos. Esta relação demonstra maior probabilidade de translocação das partículas mais finas para os horizontes subsuperficiais, aumentando a superfície de contato entre os constituintes do solo (agregados e partículas) e promovendo um expressivo ganho de resistência (LAMOTTE et al., 1997a,b; CORRÊA et al., 2005). Para horizontes com baixa agregação, ou seja, com baixos teores de óxidos de Fe e matéria orgânica, é certo que o mesmo efeito ocorreria com pequena quantidade de argilas finas iluviais, o que explicaria a presença de horizontes coesos em Latossolos Amarelos dos Tabuleiros Costeiros (BRASIL, 1978; JACOMINE, 1996). LAMOTTE et al. (1997a) relata que a principal diferença encontrada entre horizontes endurecidos (hardsetting) e não endurecidos de Neossolo Quartzarênico do norte de Camarões-África foi um pequeno aumento de 1,3 dag kg⁻¹ de solo no conteúdo de argila fina (< 0,2 µm).

Corroborando esse resultados, SHANMUGANATHAN e OADES (1983) e BARZEGAR et al. (1995) descreveram relação positiva entre argila dispersa em água e resistência à penetração. Esta, por sua vez, diminui com o aumento no teor de Fe. Recentemente, CORRÊA et al. (2005) encontraram resultados semelhantes ao estudar o efeito de ácidos orgânicos (cítrico, oxálico e húmico) nas propriedades físicas, químicas e morfológicas de Latossolos e solos brasileiros afins. Os autores observaram que o ganho de resistência à penetração com cone variou de acordo com a quantidade de grupamentos carboxílicos dos ácidos, mineralogia do solo, teor de argila dispersa em água e dispersão preferencial de argilas finas.

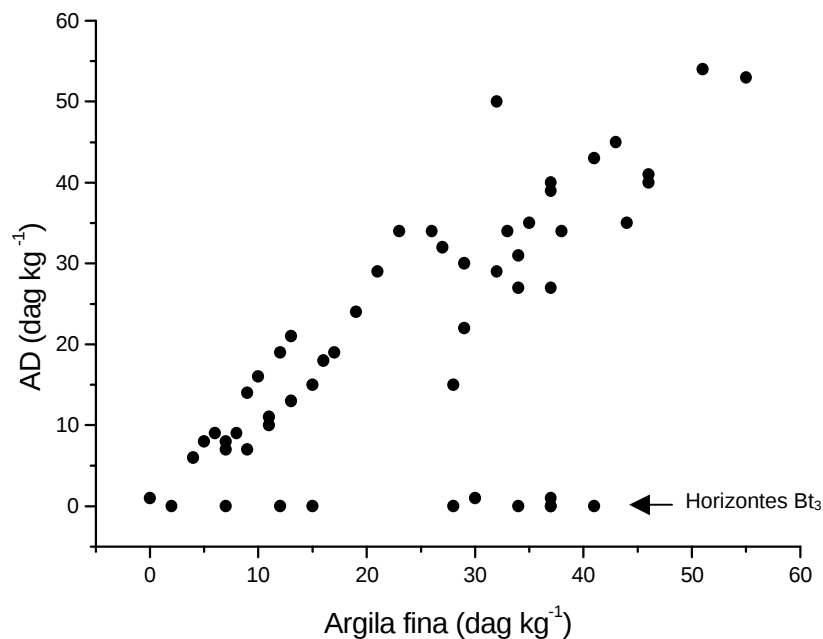


Figura 2: Relação entre argila dispersa em água (AD) e argila fina do material desferrificado, considerando todos horizontes dos solos estudados.

A gênese dos horizontes coesos por meio de iluviação de argilas foi proposta por ACHÁ-PANOSO (1976). O autor descreveu que essas camadas endurecidas devem-se ao entulhamento de partículas de argila oriundas dos horizontes superiores, os quais preencheriam poros (macro e micro), aumentando a densidade do solo e tornando a camada muito coesa e compactada. Resultados semelhantes foram obtidos por SILVA et al. (1998), em estudos sobre os Latossolos Amarelo coesos do Grupo Barreiras do Estado de Alagoas.

Uma pequena quantidade de partículas finas dispersas poderia migrar e depositar-se nos poros menores, presentes entre os constituintes do solo, formando pontes de ligação que, conseqüentemente, aumentaria a coesão, conforme esquema apresentado na Figura 3a. A longo prazo, essas partículas poderiam obstruir parte da porosidade, podendo apresentar-se como cútans de iluviação (Fig. 3b). A presença desta feição foi descrita por MELO e SANTOS (1996) e SILVA et al. (1998) para Argissolos Amarelos e Latossolos Amarelos coesos dos Tabuleiros Costeiros de Pernambuco e Alagoas, respectivamente. De acordo com LAMOTTE et al. (1997b), o desenvolvimento de cútans e “pontes” de argila causam um expressivo decréscimo na porosidade, e aumentam a densidade e dureza do solo. Maiores detalhes da micromorfologia do solo serão discutidos mais adiante (item 3.5).

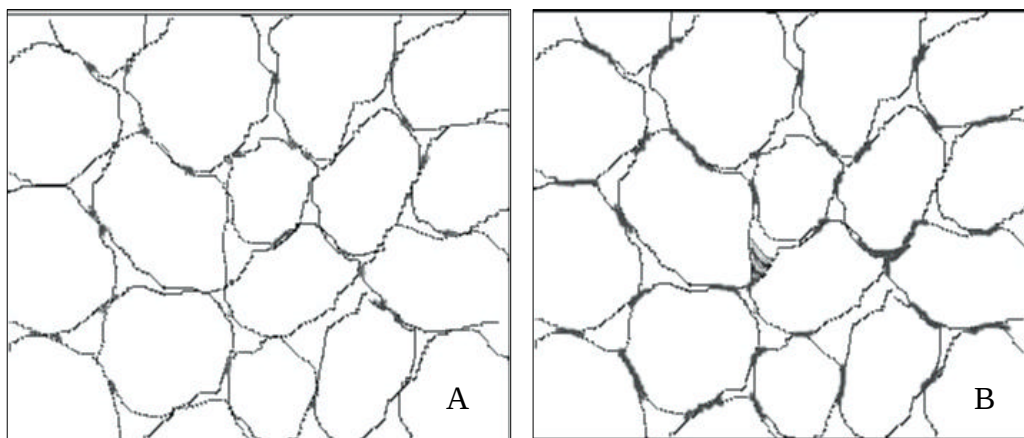


Figura 3: Esquema do preenchimento da porosidade entre os constituintes do solo por argila fina iluvial.

Não é raro a descrição de horizontes coesos com valores de densidade do solo (D_s) superiores a $1,70 \text{ g cm}^{-3}$ (OLIVEIRA & MELO, 1970; ACHÁ-PANOSO, 1976) sendo, em alguns casos, mais elevada que os horizontes fragipãs dos Espodossolos e Argissolos dos Tabuleiros Costeiros. No presente estudo, a variação no teor de argila entre os horizontes coesos e os fragipãs comprometeu tal comparação. Contudo, os valores de D_s dos horizontes coesos deste presente estudo variaram de $1,45$ a $1,60 \text{ g cm}^{-3}$, próximo aos obtidos para os fragipãs dos perfis PA_3 e ES_2 , de $1,50$ e $1,69 \text{ g cm}^{-3}$, respectivamente (Quadro 2). Em razão de a densidade específica de materiais amorfos de Si, Al e, ou Fe ser inferior àquelas de suas formas cristalinas, os altos valores de D_s dos horizontes coesos indicam inconsistência da hipótese de cimentação química (géis de silício, por exemplo) proposta por MEIRELES e RIBEIRO (1995). Ou seja, considerando-se que o ganho de densidade de 22 % (D_s de $1,4$ para $1,7 \text{ g cm}^{-3}$) do horizonte não coeso para o coeso fosse decorrente, principalmente, da acumulação de materiais amorfos, seguramente, a consistência deste material seria mais típica de um fragipã ou mesmo de um duripã.

Os valores médios de superfície específica, determinados por adsorção de vapor de água (SE_{H_2O}) na fração TFSA, foram de $115 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o horizonte A, $48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o Bt, $194 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o Bh e $270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para Cx (Quadro 2). Tais resultados demonstram a importância dos compostos orgânicos, principalmente ácidos fúlvicos e húmicos (horizonte Bh e topo do Cx) na elevação dos valores de SE.

Não foi encontrada correlação entre valores de SE e Ds. Por outro lado, as SE determinadas por BET-N₂ (SE_{BET}) para os perfis PV₁, PA₁, PA₂ e PA₅ apresentaram correlação significativa com a Ds ($r = 0,77^{0,1\%}$). Nos horizontes BA e Bt₁, desses perfis, foram observados os maiores valores de SE_{BET} e resistência à penetração de faca e ao martelo pedológico, sugerindo que a gênese dos coesos podem ser, também, decorrentes da presença de partículas ainda menores que 0,2 µm.

3.3. Características químicas

3.3.1. Análise de rotina

No Quadro são apresentados os resultados referentes às análises químicas de pH, cátions trocáveis, fósforo disponível (P) e matéria orgânica (M.O.). Vários autores (SILVA & RIBEIRO, 1998; FERNANDES, 2000; MOREAU, 2001) afirmam que os solos da região dos Tabuleiros Costeiros são pobres, quimicamente, por se desenvolverem sobre materiais previamente intemperizados (sedimentos do Grupo Barreiras). Contudo, os solos vermelhos e amarelos, localizados em posição de topo e encosta superior de relevo suave-ondulado nas toposseqüências 1 e 2 (Quadro 2), apresentaram saturação de bases (V%) maior que 50%, caracterizando solos eutróficos. Tal fato pode ser função de enriquecimento de cátions trocáveis devido ao intemperismo de minerais de rochas ricas do Pré-Cambriano (plagioclásio), uma vez que os valores V% mostraram-se maiores com o aumento da profundidade. Os demais perfis são distróficos ou epieutróficos, sendo este último aspecto devido ao enriquecimento via aplicações de corretivos, uma vez que a área apresenta-se cultivada com eucalipto.

A capacidade de troca de cátions (CTC) foi maior nos horizontes superficiais (Quadro 3). Para os horizontes B dos Argissolos, seus valores foram baixos, sempre inferiores a 5 cmol_c kg⁻¹, refletindo a mineralogia caulinítica desses materiais. Valores semelhantes foram encontrados por OLIVEIRA et al. (1968), KER (1995), SILVA e RIBEIRO (1998), FERNANDES (2000), MOREAU (2001), e outros, para Latossolos e Argissolos brasileiros. Nos Espodossolos, o complexo de troca apresentou predomínio dos

Quadro 3: Características químicas dos solos estudados

Perfil	Hor.	pH		Ca	Mg	K	Na	S	Al	H + Al	CTC	V	P	M.O.
		H ₂ O	KCl											
TOPOSSEQUÊNCIA 1														
PV ₁	A	5,7	5,5	4,97	1,22	0,46	0,05	6,70	0,00	1,70	8,40	80	1,10	4,7
	BA	5,9	5,5	1,88	0,49	0,2	0,02	2,59	0,00	0,90	3,50	74	0,50	2,1
	Bt ₁	6,1	5,5	1,14	0,35	0,19	0,02	1,70	0,00	0,50	2,20	77	0,10	1,4
	Bt ₂	6,2	5,6	0,94	0,22	0,17	0,02	1,35	0,00	0,10	1,45	93	0,10	0,8
	Bt ₃	6,3	5,7	0,86	0,26	0,15	0,02	1,29	0,00	0,10	1,39	93	0,00	0,6
PA ₁	A	6,1	5,8	5,13	0,45	0,09	0,03	5,70	0,00	1,90	7,60	75	3,90	4,7
	AB	6,5	5,7	1,91	0,13	0,03	0,02	2,09	0,00	0,40	2,49	84	0,40	1,4
	BA	6,7	5,8	1,84	0,19	0,02	0,01	2,06	0,00	0,50	2,56	80	0,10	1,5
	Bt ₁	6,9	5,5	1,19	0,44	0,01	0,01	1,65	0,00	1,50	3,15	52	0,00	1,3
	Bt ₂	5,4	4,9	0,5	0,46	0,01	0,02	0,99	0,20	2,60	3,59	28	0,00	1,0
	Bt ₃	4,7	4,6	0,13	0,21	0,01	0,02	0,37	0,50	2,50	2,87	13	0,00	0,6
PA ₂	Ap ₁	5,3	4,7	0,98	0,28	0,08	0,02	1,36	0,00	3,20	4,56	30	0,40	2,1
	Ap ₂	5,5	4,9	1,22	0,24	0,06	0,01	1,53	0,00	2,20	3,74	41	0,40	1,8
	BA	5,7	5,0	1,44	0,14	0,06	0,01	1,65	0,00	1,10	2,75	60	0,20	1,2
	Bt ₁	5,9	5,0	0,87	0,16	0,05	0,01	1,09	0,00	0,90	1,99	55	0,10	1,1
	Bt ₂	5,2	4,5	0,46	0,15	0,03	0,02	0,66	0,40	2,00	2,66	25	0,20	0,8
	Bt ₃	4,8	4,5	0,01	0,13	0,01	0,01	0,16	0,70	2,30	2,47	7	0,10	0,9
PA ₃	Ap	5,6	4,8	0,81	0,18	0,08	0,01	1,08	0,00	2,10	3,19	34	1,00	1,8
	AB	5,7	4,8	0,67	0,11	0,08	0,01	0,87	0,00	1,70	2,57	34	0,50	1,4
	BA	5,8	4,8	0,61	0,11	0,07	0,01	0,80	0,00	1,30	2,11	38	0,40	1,3
	Bt ₁	5,9	4,8	0,56	0,12	0,07	0,01	0,76	0,00	1,10	1,87	41	0,10	1,0
	Cx ₁	5,9	4,9	0,34	0,07	0,06	0,03	0,50	0,10	4,40	4,90	10	0,90	1,4
	Cxf ₂	5,5	4,7	0,27	0,18	0,07	0,03	0,55	0,50	4,20	4,74	11	0,20	1,2
	2Cxf ₃	5,2	4,5	0,17	0,25	0,07	0,02	0,51	1,00	2,80	3,31	15	0,00	0,6

Quadro 3: Características químicas dos solos estudados (CONTINUAÇÃO)

Perfil	Hor.	pH		Ca	Mg	K	Na	S	Al	H + Al	CTC	V	P	M.O.
		H ₂ O	KCl											
TOPOSSEQUÊNCIA 2														
PA ₄	Ap	6,4	4,6	3,51	0,55	0,13	0,02	4,21	0,00	2,90	7,11	59	1,20	2,6
	BA	6,1	4,8	2,32	0,41	0,09	0,02	2,84	0,00	1,40	4,24	67	0,60	1,6
	Bt ₁	6,1	4,8	2,26	0,28	0,05	0,02	2,61	0,00	1,30	3,91	67	0,40	1,1
	Bt ₂	6,1	5,1	1,99	0,27	0,04	0,02	2,32	0,00	1,00	3,31	70	0,30	0,6
	Bt ₃	6,1	5,3	1,69	0,26	0,02	0,02	1,99	0,00	0,50	2,49	80	0,20	0,5
	Bt ₄	6,0	5,3	1,33	0,24	0,01	0,01	1,59	0,00	0,30	1,90	84	0,10	0,3
PV ₂	Ap	5,9	5,0	0,71	0,31	0,26	0,02	1,30	0,00	2,20	3,49	37	0,70	2,4
	BA	6,1	5,0	0,42	0,18	0,16	0,02	0,78	0,00	0,90	1,68	46	0,20	1,1
	Bt ₁	6,4	5,3	0,23	0,13	0,08	0,02	0,46	0,00	0,30	0,76	61	0,00	0,6
	Bt ₂	6,6	5,4	0,19	0,16	0,03	0,01	0,39	0,00	0,30	0,69	57	0,00	0,2
	Bt ₃	6,6	5,5	0,1	0,17	0,02	0,01	0,30	0,00	0,20	0,50	60	0,00	0,3
PAC	Ap ₁	5,5	4,5	0,51	0,37	0,08	0,02	0,98	0,00	1,80	2,78	35	1,20	1,6
	Ap ₂	5,6	4,6	0,66	0,28	0,08	0,01	1,03	0,00	2,00	3,03	34	0,70	1,8
	BA	5,9	4,6	0,5	0,21	0,06	0,01	0,78	0,00	1,30	2,08	38	0,20	1,1
	Bt ₁	6,2	4,8	0,48	0,23	0,02	0,02	0,75	0,00	0,70	1,45	52	0,20	0,9
	Bt ₂	6,4	4,9	0,47	0,46	0,02	0,02	0,97	0,00	0,90	1,87	52	0,00	0,7
	Bt ₃	6,6	5,0	0,28	0,71	0,05	0,02	1,06	0,00	0,50	1,56	68	0,00	0,5

Quadro 3: Características químicas dos solos estudados (CONTINUAÇÃO)

Perfil	Hor.	pH		Ca	Mg	K	Na	S	Al	H + Al	CTC	V	P	M.O.
		H ₂ O	KCl											
TOPOSSEQUÊNCIA 3														
ES ₁	Ap	4,7	3,8	0,91	0,31	0,01	0,01	1,24	1,20	8,30	9,54	13	3,10	2,0
	AE	4,7	3,8	0,75	0,12	0,01	0,01	0,89	0,96	7,30	8,18	11	1,70	1,6
	E ₂	4,8	3,9	0,66	0,09	0,01	0,01	0,77	0,72	5,00	5,76	13	1,10	1,6
	Bh	4,8	3,9	0,49	0,08	0,00	0,00	0,57	0,60	4,30	4,88	12	0,90	1,0
	Bhs	4,8	4,0	0,43	0,08	0,00	0,00	0,51	0,56	3,80	4,32	12	0,60	1,0
	Bs	4,8	4,2	0,36	0,07	0,00	0,01	0,44	0,48	3,40	3,85	12	0,50	0,8
	2Bt ₁	4,9	4,3	0,36	0,06	0,00	0,01	0,43	0,36	2,60	3,03	14	0,30	0,7
	2Bt ₂	5,0	4,3	0,33	0,06	0,00	0,00	0,39	0,36	1,30	1,70	23	0,20	0,6
ES ₂	Ap	4,4	3,4	0,43	0,08	0,01	0,02	0,54	1,44	10,40	10,94	5	1,10	2,3
	E	4,5	3,6	0,39	0,07	0,01	0,01	0,48	0,96	9,40	9,88	5	0,90	1,6
	Bh	4,5	4,0	0,35	0,07	0,01	0,01	0,44	0,84	8,70	9,14	5	0,80	1,6
	Bhs ₁	4,6	4,1	0,34	0,06	0,01	0,01	0,42	0,72	4,90	5,31	8	0,70	1,3
	Bhs ₂	4,8	4,1	0,34	0,05	0,00	0,00	0,39	0,36	4,40	4,80	8	0,70	1,2
	2Chxf ₁	4,8	4,3	0,32	0,04	0,00	0,00	0,36	0,24	4,20	4,57	8	0,50	1,1
	2Cxf ₂	5,1	4,2	0,22	0,03	0,00	0,00	0,25	0,12	1,00	1,26	20	0,40	0,6
PA ₅	Ap ₁	5,0	4,0	0,53	0,32	0,05	nd	0,90	0,60	5,30	6,20	15	1,30	2,2
	Ap ₂	7,0	3,9	0,11	0,07	0,02	nd	0,20	1,40	6,60	6,80	3	1,20	1,0
	AB	4,6	4,0	0,04	0,01	0,02	nd	0,07	1,60	6,60	6,67	1	0,90	1,0
	BA	4,6	4,0	0,00	0,00	0,19	nd	0,19	1,40	5,30	5,49	4	0,70	1,0
	Bt ₁	4,6	4,0	0,07	0,00	0,01	nd	0,08	1,20	4,60	4,68	2	0,20	1,6
	Bt ₂	4,6	4,0	0,01	0,00	0,01	nd	0,02	1,40	3,60	3,62	1	0,00	1,4
	Bt ₃	4,9	4,2	0,04	0,00	0,01	nd	0,05	1,00	3,30	3,35	2	0,00	0,0

nd – não determinado;

cátions H^+ e Al^{3+} , estando, provavelmente, associados à presença de complexos organo-metálicos.

Por se tratar de solos com argila de atividade baixa, a CTC mostrou-se dependente do teor de matéria orgânica do solo (MO), apresentando relação positiva com seus valores (Fig. 4). Melhores ajustes foram obtidos, ao analisar os dados por perfil. A alta dispersão dos pontos observados na Figura 4 pode ser função da diversidade na fração orgânica dos horizontes superficiais e subsuperficiais, condicionada pelo manejo e processo pedogenético entre os Argissolos e Espodossolos. Os valores de MO são baixos e decrescem com a profundidade.

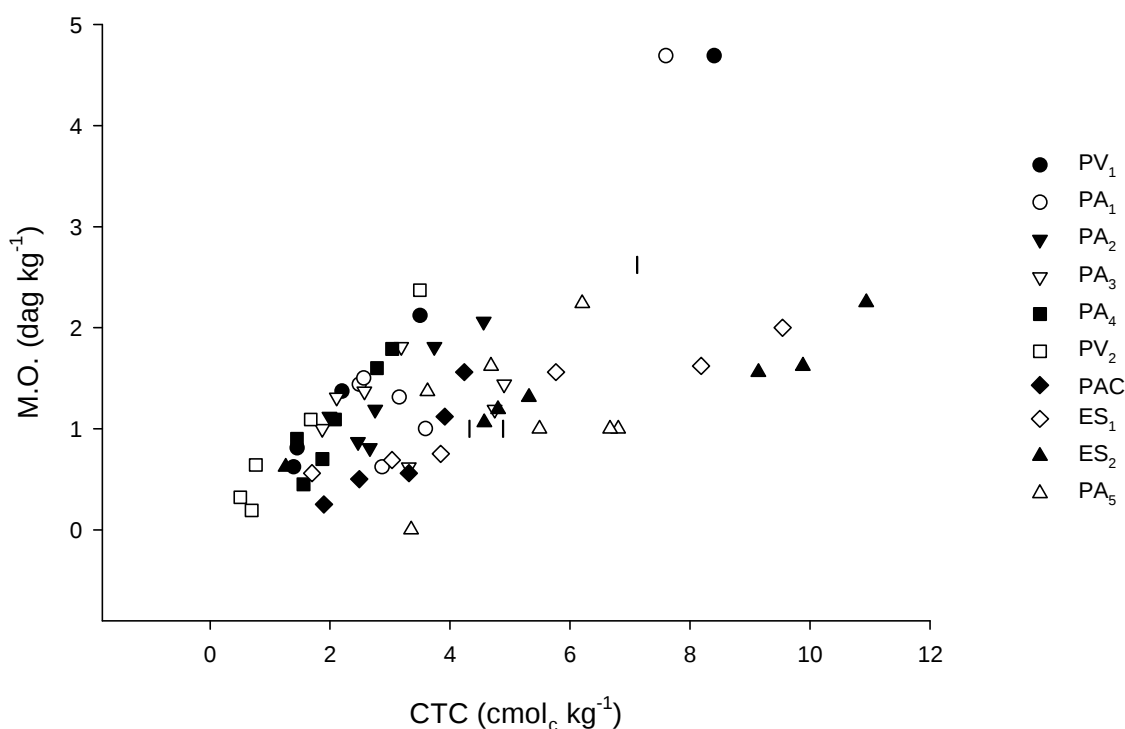


Figura 4: Relação entre os valores de CTC e teores de matéria orgânica para todos horizontes dos solos estudados.

Quanto à saturação por Al, os maiores valores foram obtidos para o perfil PA₅, com média 86%. Entretanto, o teor de Al^{3+} trocável foi menor que 4 $cmol_c\ kg^{-1}$, não satisfazendo o critério requerido para caráter alumínico do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) (EMBRAPA, 1999).

Em geral, os teores de fósforo disponível foram baixos, variando de 0 a 4 $mg\ dm^{-3}$, com os maiores valores nos horizontes superficiais. Estes resultados estão de acordo com a pobreza do material de origem (sedimentos intemperizados do Grupo Barreiras e materiais do Pré-Cambriano) e com os

resultados encontrados por outros autores (BRASIL, 1972; BRASIL, 1976; SILVA & RIBEIRO, 1998; FERNANDES, 2000; MOREAU, 2001).

3.3.2. Teores de Fe, Si e Al extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) e por oxalato de amônio

Os resultados de Fe, Si e Al extraídos por DCB (Fe_{DCB} , Si_{DCB} e Al_{DCB}) e por oxalato de amônio (Fe_{OX} , Si_{OX} e Al_{OX}) são apresentados no Quadro 4. Em geral, todos os solos apresentaram baixos teores de Fe_{DCB} , sugerindo tanto pobreza deste elemento no material de origem quanto intenso processo de desferrificação, promovido pelas condições climáticas (quente e úmida) e pedoclimáticas reinantes. Considerando o somatório das cinco extrações (Quadro 4), dois grupos de solos podem ser identificados: a) aqueles localizados nas cotas mais elevadas das topossequências 1 e 2, com conteúdo variando em torno de 3,00 a 6,00 dag kg^{-1} (rochas do Pré-Cambriano); e b) aqueles localizados nos terraços quase planos ou áreas depressionais dos Tabuleiros Costeiros e com drenagem deficiente, apresentando teores de 0,50 a 2,00 dag kg^{-1} (sedimentos do Grupo Barreiras). Neste último ambiente, MELO et al. (2001) e MOREAU (2001) observaram valores semelhantes para solos dos Tabuleiros Costeiros ao Sul da Bahía e atribuíram os resultados ao alto grau de intemperismo sofrido pelos sedimentos do Grupo Barreiras, antes da deposição, assim como às condições mais úmidas nos Tabuleiros. Além disso, UFV (1984) destaca a possibilidade de desferrificação durante o transporte dos sedimentos e até mesmo antes, ou seja, o material foi desferrificado “in situ” (nas áreas elevadas do Pré-cambriano), previamente à erosão que carreou os sedimentos do Barreiras.

Os valores de Fe_{OX}/Fe_{DCB} revelaram predomínio de formas de ferro de melhor cristalinidade para os Argissolos Vermelhos ou Amarelos, e de menor para os Argissolos Acinzentado e Espodossolos. Provavelmente, a condição de drenagem deficiente verificada nestes últimos solos (presença de fragipã), associada ao relevo deprimido, favoreceu a redução do Fe, incrementando as formas menos cristalinas (SCHWERTMANN, 1985). Os dados de Fe_{OX} (Quadro 4) também indicam predomínio de formas de Fe de baixa cristalinidade, nos horizontes mais superficiais de todos os solos. Seus

Quadro 4: Teores de Fe, Si e Al extraídos na TFSA por extrações sucessivas de ditionito-citrato-bicarbonato e extração única de oxalato de amônio

Solo	Hor	Extrações em dag kg ⁻¹																						
		DCB (Fe ₂ O ₃)				Σ	DCB (Al ₂ O ₃)				Σ	DCB (SiO ₂)				Σ	Oxalato			Fe _{ox}	Al _{ox}	Si _{ox}	Al _{ox}	Si _{ox}
		1 ^a	2 ^a	3 ^{a-5^a}	1 ^a		2 ^a	3 ^{a-5^a}	1 ^a	2 ^a		3 ^{a-5^a}	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂		Fe _{DCB}	Al _{DCB}	Si _{DCB}	Fe _{ox} +Al _{ox}	Al _{ox} +Si _{ox}			
PV ₁	A	2,80	1,05	0,62	4,47	0,76	0,57	0,51	1,84	0,10	0,05	0,07	0,23	0,14	0,36	0,10	0,03	0,19	0,45	0,84	0,21			
	BA	3,25	0,98	0,81	5,04	0,77	0,54	0,60	1,91	0,10	0,04	0,06	0,21	0,10	0,22	0,06	0,02	0,12	0,30	0,82	0,21			
	Bt ₁	3,30	1,31	0,78	5,39	0,75	0,66	0,55	1,96	0,09	0,04	0,05	0,18	0,09	0,18	0,05	0,02	0,09	0,28	0,80	0,21			
	Bt ₂	3,04	0,76	1,45	5,25	0,67	0,42	0,89	1,98	0,08	0,03	0,06	0,18	0,06	0,17	0,05	0,01	0,09	0,29	0,85	0,23			
	Bt ₃	3,03	1,43	1,36	5,74	0,64	0,72	0,88	2,24	0,09	0,05	0,07	0,21	0,09	0,22	0,08	0,02	0,10	0,40	0,83	0,26			
PA ₁	A	0,81	0,29	0,21	1,31	0,65	0,27	0,29	1,20	0,10	0,05	0,09	0,24	0,08	0,16	0,04	0,06	0,13	0,19	0,81	0,21			
	AB	0,88	0,40	0,31	1,59	0,48	0,28	0,30	1,06	0,06	0,03	0,06	0,14	0,08	0,14	0,03	0,05	0,13	0,19	0,78	0,16			
	BA	1,55	0,78	0,67	3,00	0,87	0,47	0,52	1,86	0,06	0,03	0,06	0,16	0,11	0,20	0,05	0,03	0,11	0,34	0,80	0,20			
	Bt ₁	2,33	1,24	1,08	4,65	1,40	0,69	0,74	2,83	0,04	0,03	0,04	0,11	0,06	0,19	0,02	0,01	0,07	0,17	0,88	0,09			
	Bt ₂	1,29	0,71	1,51	3,51	0,89	0,44	0,96	2,29	0,03	0,02	0,03	0,08	0,05	0,19	0,02	0,01	0,08	0,26	0,90	0,10			
	Bt ₃	1,23	0,65	1,82	3,71	0,86	0,41	1,15	2,42	0,03	0,02	0,03	0,08	0,04	0,27	0,01	0,01	0,11	0,16	0,93	0,04			
PA ₂	Ap ₁	0,28	0,10	0,08	0,46	0,35	0,17	0,17	0,69	0,06	0,03	0,05	0,13	0,08	0,24	0,03	0,16	0,34	0,19	0,87	0,09			
	Ap ₂	0,26	0,11	0,10	0,46	0,32	0,18	0,18	0,68	0,04	0,02	0,04	0,11	0,06	0,22	0,03	0,13	0,32	0,23	0,88	0,10			
	BA	0,36	0,16	0,15	0,67	0,33	0,21	0,21	0,75	0,04	0,02	0,04	0,10	0,06	0,16	0,03	0,09	0,21	0,28	0,85	0,14			
	Bt ₁	0,86	0,26	0,33	1,45	0,66	0,27	0,32	1,24	0,04	0,02	0,03	0,08	0,09	0,27	0,04	0,07	0,22	0,46	0,86	0,11			
	Bt ₂	1,06	0,36	0,49	1,92	0,87	0,33	0,42	1,62	0,03	0,02	0,03	0,08	0,11	0,24	0,03	0,06	0,15	0,40	0,83	0,11			
	Bt ₃	0,76	0,20	0,45	1,41	0,61	0,23	0,38	1,22	0,03	0,02	0,03	0,07	0,02	0,20	0,03	0,02	0,16	0,46	0,94	0,13			
PA ₃	Ap	0,12	0,01	0,01	0,14	0,46	0,14	0,15	0,74	0,06	0,02	0,04	0,12	0,07	0,38	0,05	0,47	0,51	0,38	0,92	0,11			
	AB	0,17	0,03	0,01	0,21	0,56	0,17	0,17	0,89	0,07	0,02	0,04	0,14	0,06	0,35	0,05	0,28	0,39	0,36	0,92	0,12			
	BA	0,21	0,05	0,01	0,27	0,47	0,19	0,17	0,83	0,04	0,03	0,04	0,10	0,08	0,33	0,04	0,32	0,39	0,38	0,89	0,10			
	Bt ₁	0,35	0,07	0,01	0,43	0,53	0,20	0,18	0,91	0,03	0,02	0,03	0,08	0,13	0,42	0,04	0,30	0,46	0,43	0,87	0,08			
	Cx ₁	0,68	0,17	0,06	0,91	2,35	0,47	0,46	3,28	0,08	0,04	0,08	0,19	0,37	1,77	0,45	0,41	0,54	2,29	0,91	0,19			
	Cxf ₂	1,15	0,14	0,03	1,32	1,15	0,27	0,23	1,65	0,04	0,03	0,05	0,12	0,46	0,65	0,08	0,35	0,39	0,66	0,74	0,10			
	2Cxf ₃	0,52	0,05	0,03	0,60	0,44	0,16	0,19	0,79	0,03	0,02	0,03	0,08	0,12	0,33	0,05	0,20	0,42	0,57	0,85	0,12			

Quadro 4: Teores de Fe, Si e Al extraídos na TFSA por extrações sucessivas de ditionito-citrato-bicarbonato e extração única de oxalato de amônio

Solo	Hor	Extrações em dag kg ⁻¹																			
		DCB (Fe ₂ O ₃)				DCB (Al ₂ O ₃)				DCB (SiO ₂)				Oxalato			Fe _{OX}	Al _{OX}	Si _{OX}	Al _{OX}	Si _{OX}
		1 ^a	2 ^a	3 ^{a-5^a}	Σ	1 ^a	2 ^a	3 ^{a-5^a}	Σ	1 ^a	2 ^a	3 ^{a-5^a}	Σ	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe _{DCB}	Al _{DCB}	Si _{DCB}	Fe _{OX} +Al _{OX}	Al _{OX} +Si _{OX}
PA ₄	Ap	1,57	1,01	0,81	3,39	0,81	0,56	0,73	2,09	0,06	0,04	0,17	0,26	0,07	0,16	0,03	0,02	0,08	0,13	0,82	0,17
	BA	1,89	1,22	1,10	4,21	0,89	0,65	0,76	2,30	0,06	0,03	0,07	0,16	0,06	0,16	0,04	0,01	0,07	0,22	0,85	0,17
	Bt ₁	2,30	1,68	1,79	5,77	1,08	0,84	1,17	3,10	0,05	0,03	0,09	0,17	0,04	0,15	0,03	0,01	0,05	0,20	0,88	0,18
	Bt ₂	2,51	1,84	2,12	6,47	1,22	0,93	1,34	3,49	0,06	0,03	0,08	0,17	0,04	0,18	0,05	0,01	0,05	0,27	0,90	0,19
	Bt ₃	2,36	0,86	1,91	5,13	0,18	0,29	0,83	1,30	0,03	0,01	0,03	0,08	0,03	0,17	0,05	0,00	0,13	0,60	0,93	0,21
	Bt ₄	2,18	0,77	1,43	4,38	0,16	0,27	0,75	1,18	0,04	0,01	0,03	0,08	0,03	0,17	0,05	0,01	0,14	0,63	0,93	0,22
PV ₂	Ap	2,12	0,77	0,44	3,33	0,58	0,43	0,37	1,38	0,06	0,03	0,06	0,16	0,09	0,16	0,05	0,03	0,12	0,29	0,79	0,21
	BA	2,61	0,96	0,71	4,28	0,67	0,50	0,51	1,68	0,07	0,03	0,06	0,16	0,05	0,15	0,04	0,01	0,09	0,25	0,87	0,20
	Bt ₁	2,65	0,97	0,67	4,29	0,71	0,51	0,54	1,76	0,08	0,04	0,09	0,20	0,05	0,17	0,06	0,01	0,09	0,29	0,87	0,25
	Bt ₂	2,64	1,00	0,49	4,13	0,71	0,54	0,43	1,69	0,08	0,04	0,08	0,20	0,06	0,18	0,07	0,01	0,11	0,34	0,86	0,26
	Bt ₃	2,42	1,17	0,70	4,29	0,60	0,59	0,52	1,71	0,06	0,04	0,07	0,17	0,04	0,16	0,06	0,01	0,09	0,34	0,89	0,26
PAC	Ap ₁	0,04	0,00	0,00	0,05	0,22	0,12	0,12	0,47	0,03	0,02	0,03	0,09	0,08	0,20	0,03	1,60	0,44	0,31	0,85	0,11
	Ap ₂	0,07	0,01	0,00	0,08	0,24	0,14	0,13	0,51	0,03	0,03	0,04	0,10	0,07	0,29	0,03	0,89	0,56	0,24	0,90	0,08
	BA	0,08	0,01	0,01	0,10	0,28	0,16	0,16	0,60	0,04	0,03	0,05	0,11	0,06	0,32	0,03	0,60	0,54	0,30	0,92	0,09
	Bt ₁	0,09	0,01	0,01	0,11	0,27	0,15	0,17	0,59	0,04	0,03	0,05	0,12	0,05	0,23	0,04	0,41	0,39	0,36	0,91	0,15
	Bt ₂	0,04	0,00	0,00	0,04	0,25	0,14	0,18	0,56	0,03	0,02	0,05	0,10	0,03	0,24	0,05	0,73	0,43	0,47	0,94	0,16
	Bt ₃	0,04	0,00	0,00	0,04	0,23	0,14	0,17	0,54	0,04	0,02	0,05	0,12	0,04	0,23	0,05	0,95	0,43	0,43	0,92	0,17

Quadro 4: Teores de Fe, Si e Al extraídos na TFSA por extrações sucessivas de ditionito-citrato-bicarbonato e extração única de oxalato de amônio

Solo	Hor	Extrações em dag kg ⁻¹												Fe _{ox}	Al _{ox}	Si _{ox}	Al _{ox}	Si _{ox}			
		DCB (Fe ₂ O ₃)				DCB (Al ₂ O ₃)				DCB (SiO ₂)									Oxalato		
		1 ^a	2 ^a	3 ^a -5 ^a	Σ	1 ^a	2 ^a	3 ^a -5 ^a	Σ	1 ^a	2 ^a	3 ^a -5 ^a	Σ	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe _{DCB}	Al _{DCB}	Si _{DCB}	Fe _{ox} +Al _{ox}	Al _{ox} +Si _{ox}
ES ₁	Ap	0,03	0,02	0,01	0,06	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,05	0,08	0,02	0,08	0,01	0,29	-	0,14	0,91	0,11
	AE	0,03	0,02	0,03	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,03	0,01	0,06	0,01	0,11	-	0,37	0,94	0,16
	E ₂	0,07	0,01	0,01	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,03	0,05	0,02	0,06	0,01	0,18	-	0,23	0,89	0,16
	Bh	0,26	0,02	0,02	0,29	0,03	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,02	0,03	0,22	0,15	0,02	0,74	4,26	0,48	0,58	0,09
	Bhs	0,62	0,05	0,05	0,71	0,19	0,02	0,01	0,21	0,02	0,00	0,02	0,04	0,47	0,37	0,03	0,66	1,78	0,58	0,62	0,06
	Bs	0,42	0,04	0,06	0,52	0,57	0,06	0,05	0,67	0,23	0,02	0,05	0,30	0,30	0,96	0,14	0,59	1,44	0,47	0,87	0,12
	2Bt ₁	0,56	0,15	0,19	0,90	0,43	0,17	0,21	0,80	0,15	0,05	0,09	0,29	0,13	1,02	0,26	0,14	1,27	0,89	0,94	0,20
	2Bt ₂	0,58	0,17	0,21	0,96	0,15	0,08	0,11	0,33	0,03	0,01	0,03	0,07	0,10	0,43	0,06	0,10	1,30	0,83	0,90	0,11
ES ₂	Ap	0,07	0,06	0,02	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,04	0,07	0,20	0,08	0,02	1,30	-	0,26	0,45	0,18
	E	0,06	0,01	0,02	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,04	0,22	0,15	0,02	2,37	-	0,54	0,60	0,13
	Bh	0,03	0,01	0,02	0,05	0,15	0,00	0,00	0,15	0,02	0,01	0,03	0,05	0,07	0,46	0,04	1,37	3,05	0,79	0,93	0,08
	Bhs ₁	0,28	0,02	0,02	0,33	1,19	0,13	0,08	1,39	0,60	0,06	0,08	0,74	0,31	2,02	0,32	0,94	1,45	0,43	0,93	0,13
	Bhs ₂	0,17	0,02	0,02	0,21	0,61	0,09	0,07	0,77	0,21	0,04	0,07	0,33	0,18	1,30	0,21	0,85	1,69	0,63	0,94	0,13
	2Chxf ₁	0,76	0,08	0,06	0,91	0,85	0,51	0,68	2,03	0,07	0,05	0,18	0,30	0,70	6,58	2,48	0,77	3,25	8,22	0,95	0,27
	2Cxf ₂	0,86	0,16	0,14	1,16	0,28	0,17	0,19	0,64	0,03	0,02	0,06	0,11	0,39	1,00	0,27	0,34	1,57	2,42	0,84	0,20
PA ₅	Ap ₁	0,25	0,14	0,18	0,57	0,08	0,04	0,07	0,19	0,06	0,05	0,12	0,23	0,11	0,26	0,03	0,19	1,39	0,14	0,83	0,11
	Ap ₂	0,32	0,20	0,26	0,77	0,10	0,05	0,08	0,23	0,05	0,04	0,08	0,16	0,13	0,23	0,02	0,17	1,02	0,13	0,79	0,08
	AB	0,35	0,20	0,27	0,82	0,11	0,06	0,09	0,27	0,05	0,04	0,08	0,17	0,14	0,35	0,04	0,17	1,31	0,21	0,84	0,09
	BA	0,41	0,25	0,35	1,01	0,12	0,07	0,11	0,31	0,06	0,03	0,06	0,15	0,19	0,37	0,03	0,19	1,22	0,22	0,80	0,08
	Bt ₁	0,46	0,29	0,44	1,19	0,15	0,11	0,16	0,42	0,12	0,05	0,09	0,26	0,19	0,49	0,06	0,16	1,18	0,25	0,84	0,11
	Bt ₂	0,50	0,41	0,59	1,51	0,13	0,13	0,21	0,46	0,07	0,04	0,07	0,19	0,08	0,44	0,07	0,05	0,94	0,40	0,92	0,14
	Bt ₃	0,48	0,36	0,58	1,43	0,11	0,12	0,20	0,43	0,07	0,04	0,06	0,17	0,05	0,40	0,07	0,03	0,92	0,42	0,95	0,15

valores decresceram com a profundidade, mostrando tendência inversa aos valores de Fe_{DCB} . Esta situação também foi verificada por FERNANDES (2000) e MOTTA e KÄMPF (1992) para Latossolos brasileiros e por PEÑA & TORRENT (1984) para solos espanhóis, sendo atribuída ao efeito da matéria orgânica na inibição da cristalinidade dos óxidos de Fe (SCHWERTMANN, 1966).

Em geral, os teores de Fe_2O_3 obtidos na primeira extração com DCB apresentaram grande variação, sendo os valores mais baixos para os horizontes B de Argissolos Amarelos e os mais altos para os horizontes espódicos e fragipãs, sugerindo diferença estrutural nas formas de Fe dos solos estudados. A relação não linear entre seus valores e aqueles da relação Fe_{OX}/Fe_{DCB} , sugerem que outros fatores controlam a redução e remoção do Fe do sistema, além de sua cristalinidade (Figuras 5 e 6).

A substituição isomórfica por Al foi descrita por TORRENT et al. (1987) como sendo o principal fator que interfere na capacidade redutiva dos óxidos de Fe pelo DCB. FONTES (1988) mostrou que as curvas de Fe acumulativo eram mais inclinadas à medida que se encontravam hematitas e goethitas pouco substituídas por Al, mas menos inclinadas na presença de goethitas muito substituídas por Al. No presente estudo, para os solos amarelos, observaram-se valores de Fe_{DCB} obtidos na primeira extração variando de, aproximadamente, 30 a 50 % do Fe_{DCB} total (soma das 5 extrações) (Fig. 5), indicando a presença de goethitas com alta resistência ao processo redutivo.

Este fato é devido a maiores conteúdos de Al na estrutura destes óxidos (Figura 6), em razão do ambiente de forte intemperização, não redutivo, e pH ácido (FITZPATRICK & SCHWERTMANN, 1982). A variação do Fe_{DCB} (1ª extração) foi menor para os solos vermelhos, uma vez que as hematitas apresentam maior solubilidade, conferida pela menor substituição por Al. Para o segundo grupo de solos, praticamente todo o Fe foi removido pelo DCB na primeira extração, sugerindo presença marcante de formas amorfas e, ou complexos organo-Fe.

Na Figura 5, as relações significativas mostram que a dinâmica do Fe nos solos estudados é controlada pela substituição isomórfica por Al para conteúdos superiores a, aproximadamente, $0,10 \text{ mol mol}^{-1}$. Para valores inferiores, o grau de cristalinidade passa a assumir maior importância, uma vez que sua redução conduz a maiores superfícies

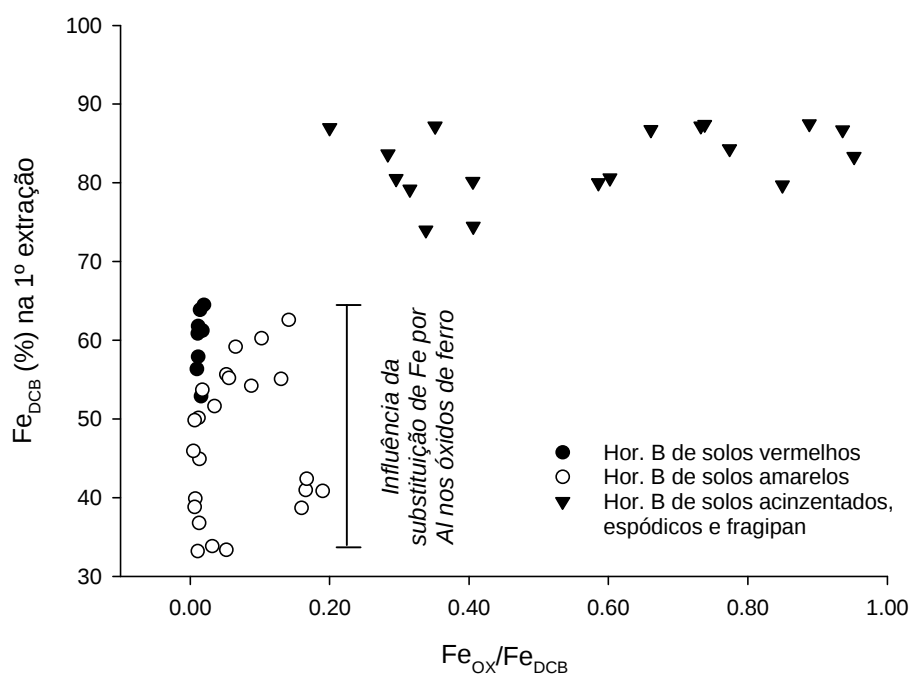


Figura 5: Relação entre os teores de Fe_2O_3 removidos na primeira extração pelo DCB e os valores da relação $\text{Fe}_{\text{OX}}/\text{Fe}_{\text{DCB}}$, para horizontes B, horizontes espódicos e fragipã dos solos estudados.

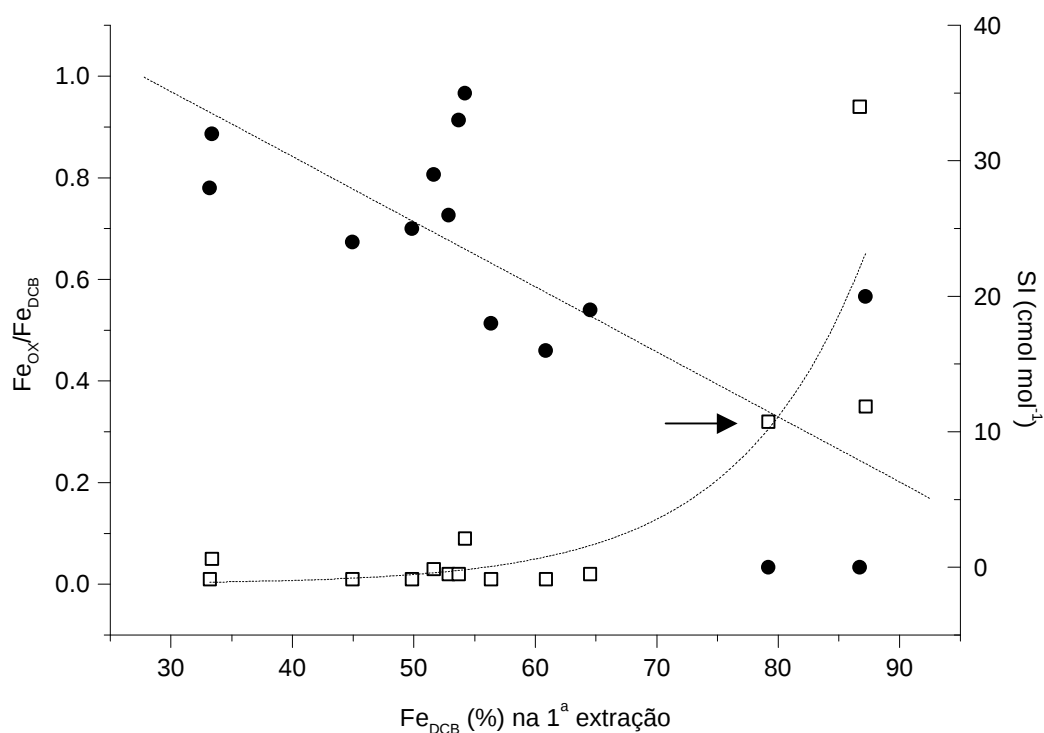


Figura 6: Relação entre os teores de Fe_2O_3 removidos na primeira extração pelo DCB e seus respectivos valores da relação $\text{Fe}_{\text{OX}}/\text{Fe}_{\text{DCB}}$ e substituição isomorfa por alumínio nos óxidos de Fe (obtidas na fração argila) dos horizontes BA e B₃ dos Argissolos Vermelhos e Amarelos, fragipã do perfil PA₃ e horizonte espódico do perfil ES₂. ** e # significativos a 1 e 0,1 %.

específicas (SE) dos óxidos, aumentando as reações de superfície e favorecendo sua dissolução. TORRENT et al. (1987) encontrou, para goethita e hematitas sintéticas, correlação significativa entre SE e $\text{Fe}_{\text{OX}}/\text{Fe}_{\text{DCB}}$ ($r = 0,71^{0,1\%}$).

Considerando as cinco extrações de Al_2O_3 por DCB (Al_{DCB}), em todos os solos verificou-se que seus teores aumentaram em profundidade (Quadro 4), provavelmente devido ao maior conteúdo de óxidos de Fe com alta substituição por Al na fração argila (Quadros 1 e 2, cap. 4). Contudo, observando apenas a primeira extração, notou-se uma tendência distinta, pois um teor de Al_{DCB} ligeiramente superior foi obtido nos horizontes mais endurecidos (Quadro 4). Nesta extração, o pior ajuste (Fig. 7) entre seus teores e aqueles de Fe_{DCB} sugerem presença de outras formas de Al, além de hematitas e goethitas com alta substituição isomórfica, que podem participar na gênese deste caráter pedogenético. Tal afirmação pode ser melhor explicada pela relação molar entre Fe_{DCB} e Al_{DCB} obtidos na TFSA, uma vez que o valor médio calculado para os Argissolos das topossequências 1 e 2 foi de $0,61 \text{ mol mol}^{-1}$ (considerando a 1ª extração), ou seja, bem superior ao limite máximo comportado pela estrutura ($0,33 \text{ mol mol}^{-1}$). A obtenção de relações lineares com melhores ajustes (Fig. 7) e a cor amarelada das amostras (observada em laboratório) para as posteriores extrações indicam que o Al_{DCB} foi, altamente, dependente da dissolução das goethitas.

As correlações significativas entre os valores de Fe_{OX} e Al_{OX} ($r = 0,74^{0,1\%}$), Al_{OX} e Si_{OX} ($r = 0,97^{0,1\%}$) sugerem que as outras formas de alumínio presentes nos solos são óxidos de Al amorfos, óxidos de Fe de baixa cristalinidade, contendo Al em sua estrutura, e aluminossilicatos amorfos. A presença destes últimos minerais poderia explicar, em parte, a possibilidade de coexistência de caulinitas monoclinicas e triclinicas nos solos dos Tabuleiros Costeiros (discutido no cap. 3), uma vez que a neoformação de caulinitas em ambientes com baixo teor de Fe conduz a uma melhor organização estrutural (triclinico). As monoclinicas seriam, assim, herdadas dos ambientes mais ricos em Fe.

Os valores de Al_{OX} foram maiores nos fragipãs dos perfis PA_3 e ES_2 . De acordo com PEDRO e DELMAS (1979) e MOREAU (2001), a migração vertical do Al durante períodos mais úmidos é uma das principais razões de

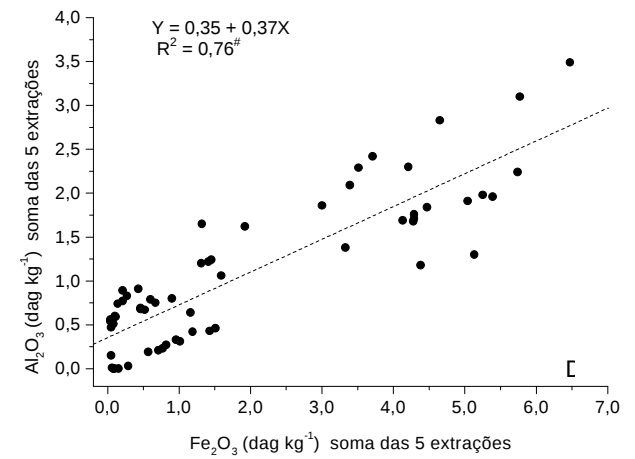
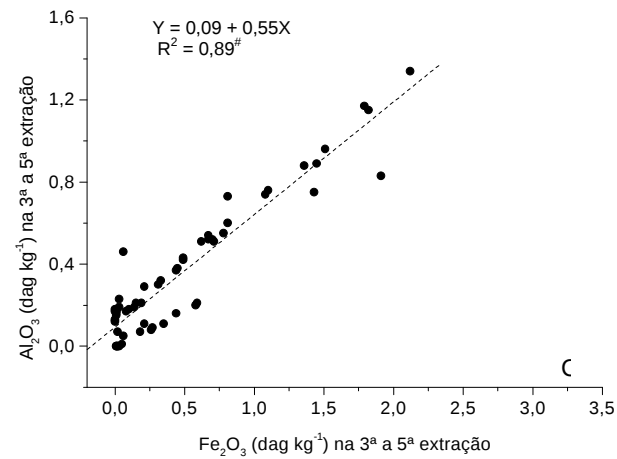
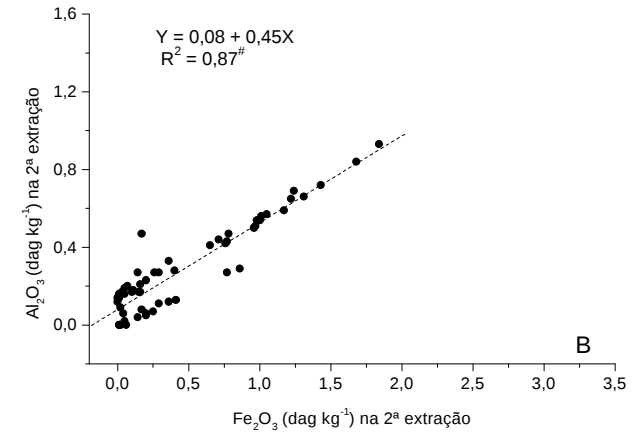
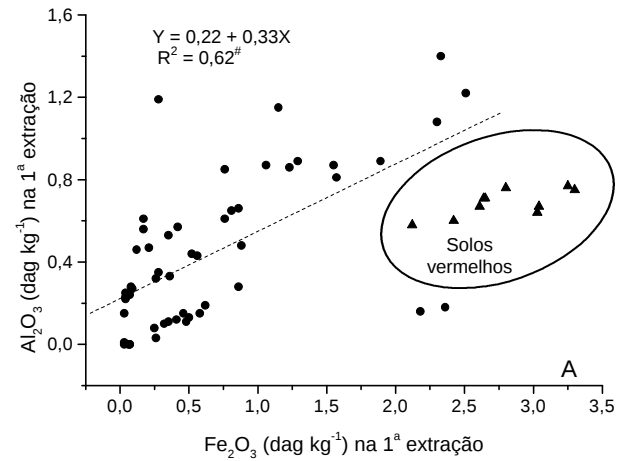


Figura 7: Relação entre os teores de Fe₂O₃ e Al₂O₃ extraídos por DCB: a) para 1ª extração; b) para 2ª extração; c) para soma da 3ª, 4ª e 5ª extrações; e d) para soma de todas as extrações. [#] significativo a 0,1%.

seu acúmulo nas áreas depressionais da paisagem. Contudo, nestes ambientes, as fontes autóctones de Al são mais importantes como, por exemplo, as dissoluções de caulinitas por acidólise e a intensa dissolução por redução das goethitas com alta substituição isomórfica dos horizontes suprajacentes, podendo esta ser vista como uma importante fonte de Al em solos dos Tabuleiros Costeiros. Neste sentido, considerando-se que o Al_{DCB} está relacionado com as formas cristalinas de Fe (goethitas e hematitas) e o Al_{OX} com outras formas, a relação Al_{OX}/Al_{DCB} passa a ser um importante indicador da origem de Al no solo. Valores menores que 1, indicam alto conteúdo de Al ainda na estrutura dos óxidos de ferro; próximos a 1, baixo conteúdo; e superiores a 1, indicam presença de outras fontes de Al. Estes valores podem ocorrer, pois há uma dissolução mais eficiente de aluminossilicatos amorfos pelo oxalato do que pelo DCB (McKEAGUE & DAY, 1966; NORFLEET & KARATHANASIS, 1996). Assim, as altas relações Al_{OX}/Al_{DCB} dos Espodossolos (aquelas superiores a 3) sugerem a presença marcante destes minerais. Os altos valores de Si_{OX}/Si_{DCB} nestes solos corroboram com esta afirmação. Outras formas possíveis de coexistência são géis de hidroxialumínio e complexos organo-Al, uma vez que as relações molares entre Al_{OX} e Si_{OX} e entre Al_{OX} e Fe_{OX} foram inferiores a 2,0 (menores que $0,30 \text{ mol mol}^{-1}$) e bem superiores a $0,33 \text{ mol mol}^{-1}$ (média de $0,86 \text{ mol mol}^{-1}$), respectivamente (Quadro 4). Contudo, DUNCAN e FRANZMEIER (1999) descrevem que o alumínio em fragipã e duripan está, parcialmente, associado à sílica proveniente do intemperismo de minerais silicatados, formando aluminossilicatos amorfos e pouco cristalinos, sendo que sua maior parte encontra-se ligada aos óxidos de Fe.

Com relação ao Si obtido por DCB (Si_{DCB}), não foi observada tendência de aumento de seu teor nos horizontes coesos, tampouco correlação com os valores de Ds dos solos. Os maiores valores foram obtidos para os horizontes superficiais, principalmente nos Argissolos, ressaltando a importância de sua ciclagem pela vegetação. RESENDE (1976) descreve que o DCB extrai Si associado aos óxidos de ferro de melhor cristalinidade, o que foi constatado pelas significativas correlações entre seus valores e as relações Fe_{OX}/Fe_{DCB} , analisando-as por perfil. Essas correlações não foram observadas no Argissolo Acinzentado nem nos solos com fragipã, provavelmente, em razão de sua posição topográfica (partes baixas com drenagem deficiente), que promove

constante redução das formas de Fe oxidadas e enriquecimento de Si proveniente de solos localizados em cotas superiores. Para os Espodossolos, houve tendência de acúmulo nos horizontes subsuperficiais das formas de Si, extraídas por DCB e oxalato, conforme observado também para o alumínio, indicando sua participação na gênese dos fragipãs.

Diante do exposto, percebe-se que a sílica e o alumínio na forma de compostos de baixa cristalinidade desempenham relevante papel na gênese dos fragipãs, sendo sua presença determinante na manifestação de sua dureza. Vários trabalhos (NORTON et al., 1984; KARATHANASIS, 1989; FRANZMEIER et al., 1989; DUNCAN & FRANZMEIER, 1999) corroboram os resultados observados, descrevendo que a cimentação dos fragipãs deve-se à presença de “pontes” de aluminossilicatos amorfos, que unem os constituintes do solo.

3.3.3. Digestão sulfúrica

A soma dos valores de Si, Al, Fe, Ti e Mn na forma de óxidos (Quadro 5), obtidos pela digestão sulfúrica em TFSA, difere, em média, do teor de argila de $\pm 5\%$, em que as maiores discrepâncias foram observadas nos fragipãs (+10%). Estes resultados confirmam a procedência da correlação para solos, que apresentam baixo conteúdo de minerais, facilmente, intemperizáveis na fração grosseira.

Foi observada grande amplitude nos teores de Fe_2O_3 ($\text{Fe}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$), sugerindo também tanto possíveis diferenciações no material de origem quanto variações nos pedoambientes (Quadro 5). Os maiores teores foram obtidos nos perfis localizados nas cotas mais elevadas da topossequência 1 e 2, devido à presença de rochas mais ricas neste elemento (gnaisses mesocráticos do Pré-cambriano). Os baixos teores de Fe, encontrados nos Argissolos PA_1 , PA_2 , PAC e PA_5 e nos Espodossolos, estão relacionados a seu conteúdo no material de origem (sedimentos do Grupo Barreiras) e à sua redução e remoção durante a gênese destes solos. Igualmente ao Fe_{DCB} (Quadro 4), os teores de $\text{Fe}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ também foram menores nos horizontes, que apresentaram maior coesão em relação aos subsuperficiais com alta friabilidade.

Quadro 5: Resultados da digestão sulfúrica em TFSA e relações Ki, Kr, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}_{\text{DCB}}/\text{Fe}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, $\text{Fe}_{\text{DCB}}/\text{Fe}_{\text{DCB}(\text{arg})}$ e $\text{Al}_{\text{DCB}}/\text{Al}_{\text{DCB}(\text{arg})}$ dos solos estudados

Perfil	Hor.	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO ₂	Ki	Kr	$\frac{\text{Fe}_{\text{DCB}}}{\text{Fe}_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$	$\frac{\text{Fe}_{\text{DCBc}}^{1/}}{\text{Fe}_{\text{DCB}(\text{arg})}^{2/}}$	$\frac{\text{Al}_{\text{DCBc}}^{1/}}{\text{Al}_{\text{DCB}(\text{arg})}^{2/}}$
		— dag kg ⁻¹ —									
PV ₁	BA	4,95	0,71	28,08	28,56	0,06	1,73	1,55	1,02	1,05	2,20
	Bt ₃	5,52	0,58	30,18	30,14	0,00	1,70	1,52	1,04	0,98	1,42
PA ₁	BA	3,18	0,54	18,93	20,30	0,00	1,82	1,65	0,95	1,09	2,42
	Bt ₃	5,19	0,60	25,23	26,96	0,00	1,82	1,61	0,71	0,57	1,36
PA ₂	BA	0,78	0,20	8,43	9,38	0,00	1,89	1,78	0,86	1,44	4,07
	Bt ₃	2,43	0,63	23,48	28,16	0,00	2,04	1,91	0,58	0,67	1,53
PA ₃	BA	0,32	0,21	7,05	7,68	0,00	1,85	1,80	0,83	2,15	3,80
	2Cxf ₂	1,59	0,43	20,33	25,12	0,00	2,10	2,00	0,83	1,26	2,56
PA ₄	BA	3,53	0,59	19,17	25,90	0,00	2,30	2,06	1,19	1,00	2,59
	Bt ₄	6,55	0,68	30,18	36,98	0,00	2,08	1,83	0,67	0,52	0,65
PV ₂	BA	3,31	0,47	24,14	34,24	0,00	2,41	2,22	1,30	1,48	4,16
	Bt ₃	3,85	0,61	26,99	33,22	0,00	2,09	1,92	1,12	0,91	2,48
PAC	BA	0,39	0,48	16,91	22,52	0,00	2,26	2,23	0,26	nd	nd
	Bt ₃	0,56	0,67	28,95	36,94	0,00	2,17	2,14	0,08	nd	nd
ES ₁	Bsh	0,87	0,47	7,80	7,68	0,00	1,67	1,56	0,82	nd	nd
	Bt ₂	1,27	0,75	20,89	23,64	0,00	1,92	1,85	0,76	nd	nd
ES ₂	Bhs ₁	0,43	0,29	8,77	7,22	0,00	1,40	1,36	0,77	1,67	0,83
	2Cx ₂	1,72	0,51	21,30	23,74	0,00	1,89	1,80	0,68	0,78	0,37
PA ₅	Bt ₁	1,58	0,53	9,50	6,91	0,00	1,24	1,12	0,76	nd	nd
	Bt ₂	2,07	0,66	12,75	14,16	0,00	1,89	1,71	0,73	1,37	0,92

^{1/} determinado na TFSA e corrigido para fração argila; ^{2/} determinado na fração argila.

A possibilidade de descontinuidade no material de origem não foi confirmada pelos teores de TiO_2 , que estavam compreendidos entre 0,21 e 0,71 dag kg⁻¹. Contudo, estas pequenas variações são esperadas, uma vez que a fonte dos sedimentos do Grupo Barreiras foram rochas cristalinas do Pré-cambriano. As pequenas diferenças nos valores de Ti podem ser explicadas por prováveis translocações como fração coloidal (anatásio) no perfil e entre perfis. Resultados semelhantes foram obtidos por MOREAU (2001), em solos derivados de Grupo Barreiros e de materiais do Pré-cambriano no Sul da Bahía.

Em todos os perfis, os teores de SiO_2 foram semelhantes aos de Al_2O_3 , resultando em valores de Ki próximos a 2. Isto indica solubilização e saída de

sílica do sistema, não muito fortes, favorecendo a permanência de minerais do grupo 1:1 (caulinitas). Os menores valores de K_i foram observados nos horizontes mais superficiais, provavelmente devido às maiores dissoluções dos aluminossilicatados como consequência do maior grau de intemperismo.

No Quadro 5, pode ser ainda visualizada a relação $Fe_{DCB}/Fe_{H_2SO_4}$. Com exceção do Argissolo Acinzentado (perfil PAC), todos os solos apresentaram altos valores desta relação, indicando que a maior parte deste elemento está na forma de óxidos de ferro livres, principalmente goethita e hematita. O restante encontra-se em outras formas; neste caso, provavelmente, na estrutura das caulinitas. MELO et al. (2002) encontraram teores de Fe_2O_3 variando de 15,4 a 33,6 g kg⁻¹ em caulinitas do Grupo Barreiras.

Nos Argissolos, as menores relações $Fe_{DCB}/Fe_{H_2SO_4}$ estavam associadas aos solos amarelos. Este fato pode ser vinculado a uma dissolução preferencial da hematita nos solos mais vermelhos (TORRENT et al., 1987; FONTES, 1988), uma vez que as goethitas dos solos em estudo apresentam alta substituição isomórfica por Al (Quadro 2, cap. 4). A significativa correlação (Quadro 6) entre $Fe_{DCB}/Fe_{H_2SO_4}$ e a substituição isomórfica por Al (SI) nos óxidos de Fe corrobora tal afirmação.

A relação entre Fe_{DCBc} (obtido na TFSA e corrigido para fração argila) e $Fe_{DCB(arg)}$ (obtido na fração argila) (Quadro 5) indica que o Fe extraído na TFSA dos horizontes coesos é superior ao extraído na argila, podendo este fato estar associado à presença deste elemento nas frações grosseiras (areias grossa e fina), como pequenas concreções e precipitados nas fraturas dos cristais de quartzo. Nos horizontes subsuperficiais dos Argissolos, o ferro encontra-se concentrado na fração argila, parecendo ter importante papel na estruturação do solo, explicando, em parte, a maior friabilidade desses horizontes (estrutura em blocos que se defaz em pequena granular, tanto mais perceptível quanto mais úmido o solo se encontra). Nos Espodossolos, o Fe está na forma de minerais de baixa cristalinidade, agindo como cimentantes.

Com relação ao alumínio ($Al_{DCBc}/Al_{DCB(arg)}$), os teores extraídos na TFSA foram muito superiores ao obtido na argila. Além da ação do DCB na fração grosseira, também existe a possibilidade de extração de outras formas de Al, que não sejam provenientes da dissolução dos óxidos de ferro, como complexos organo-Al e formas de menor cristalinidade (FERNANDES, 2000).

Quadro 6: Matriz de correlação entre variáveis determinadas por ataque sulfúrico e ditionito-citrato-bicarbonato na fração argila e TFSA

	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Ki	Kr	$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$	$\frac{Fe_{DCB}^{1/}}{Fe_{H_2SO_4}}$	$\frac{Fe_{DCBc}^{2/}}{Fe_{DCB(arg)}^{3/}}$	$\frac{Al_{DCBc}^{2/}}{Al_{DCB(arg)}^{3/}}$	Si ^{4/}	Argila
Fe ₂ O ₃	1,00												
TiO ₂	0,53*	1,00											
Al ₂ O ₃	0,71[#]	0,82[#]	1,00										
SiO ₂	0,62**	0,75[#]	0,94[#]	1,00									
MnO	0,30	0,27	0,24	0,12	1,00								
Ki	0,11	0,19	0,31	0,60**	-0,16	1,00							
Kr	-0,28	0,04	0,12	0,41	-0,23	0,91[#]	1,00						
$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$	-0,63**	-0,10	-0,12	-0,02	-0,16	0,20	0,54*	1,00					
$\frac{Fe_{DCB}^{1/}}{Fe_{H_2SO_4}}$	0,43	-0,11	-0,02	-0,03	0,18	-0,02	-0,29	-0,79[#]	1,00				
$\frac{Fe_{DCBc}^{2/}}{Fe_{DCB(arg)}^{3/}}$	-0,72[#]	-0,76[#]	-0,74**	-0,69[#]	-0,05	-0,18	0,14	0,77[#]	0,22	1,00			
$\frac{Al_{DCBc}^{2/}}{Al_{DCB(arg)}^{3/}}$	-0,29	-0,52*	-0,42	-0,26	0,02	0,41	0,49	0,08	0,59*	0,56*	1,00		
Si ^{4/}	-0,34	-0,22	-0,44	-0,59*	-0,32	-0,43	-0,28	0,29	-0,67*	-0,09	-0,26	1,00	
Argila	0,82[#]	0,74[#]	0,94[#]	0,90[#]	0,18	0,33	0,06	-0,20	0,00	-0,82[#]	-0,38	-0,28	1,00

^{1/} determinado na TFSA; ^{2/} determinado na TFSA e corrigido para fração argila; ^{3/} determinado na fração argila; ^{4/} substituição isomórfica por Al determinada por DCB na fração argila, retirando contribuições de materiais amorfos e complexos de Fe e Al (Fe_{DCB} – Fe_{OX} e Al_{DCB} – Al_{OX}); *, ** e [#] referem-se a significância de 5, 1 e 0,1%.

3.4. Caracterização mineralógica

3.4.1. Composição da TFSA

Os espectros de difratometria de raios-X (DRX) (Fig. 8) sugerem grande homogeneidade mineralógica dos solos estudados, revelando o quartzo na fração grosseira (areia e silte) e a caulinita na fração argila como constituinte principais.

Na análise em lupa, observou-se que, nos Argissolos, as frações areia grossa, média e fina são compostas, quase exclusivamente, de quartzo. Em quantidade traços, foram observados minerais com atração magnética (magnetita) e concreções avermelhadas ou bicromadas (vermelho e amarelo), compostas por quartzo e óxidos de Fe e, provavelmente, Ti (Fig. 9 e 10). A coloração vermelha e amarelada pode ser decorrente de processos de dissolução da hematita e transformação em goethita, uma vez que as partes amareladas apresentavam-se em pequenas cavidades. Maiores quantidades dessas concreções foram observadas nos perfis de encosta e, praticamente, não ocorreram naqueles localizados nos platôs mais baixos e nas áreas abaciadas, indicando processo de desferrificação. Estes resultados também podem ser visualizados pela quantidade e tipo de óxidos de Fe, preenchendo as fissuras dos grãos de quartzo (Figs. 9, 10 e 11).

A fração areia do horizonte Bh Espodossolo (perfil ES₂) mostrou-se impregnada por materiais com coloração brunada e com forte brilho (visto em lupa). Em razão de sua cor e dureza, identificadas em campo, esses materiais podem apresentar cimentantes de baixa cristalinidade de Si, Al e, ou Fe com alto teor de carbono, corroborando os resultados de TAZAKI et al. (1989).

Foram identificados óxidos de Fe e de Ti e caulinitas (Fig. 8). A goethita apresentou-se como óxido comum em todos os perfis (com exceção do Argissolo Acinzentado e alguns horizontes dos Espodossolos), sendo identificada por seus picos característicos, referentes aos planos (110) e (130), que se apresentam deslocados em função de sua alta substituição isomórfica por Al (SCHULZE, 1984), que será discutida no Capítulo 4. Nos solos com coloração avermelhada foram, ainda identificadas, a hematita e pequena quantidade de maghemita, inferida pela baixa atração magnética dos concentrados de óxidos de Fe ($2 - 7 \text{ m}^3 \text{ kg} \cdot 10^{-8}$).

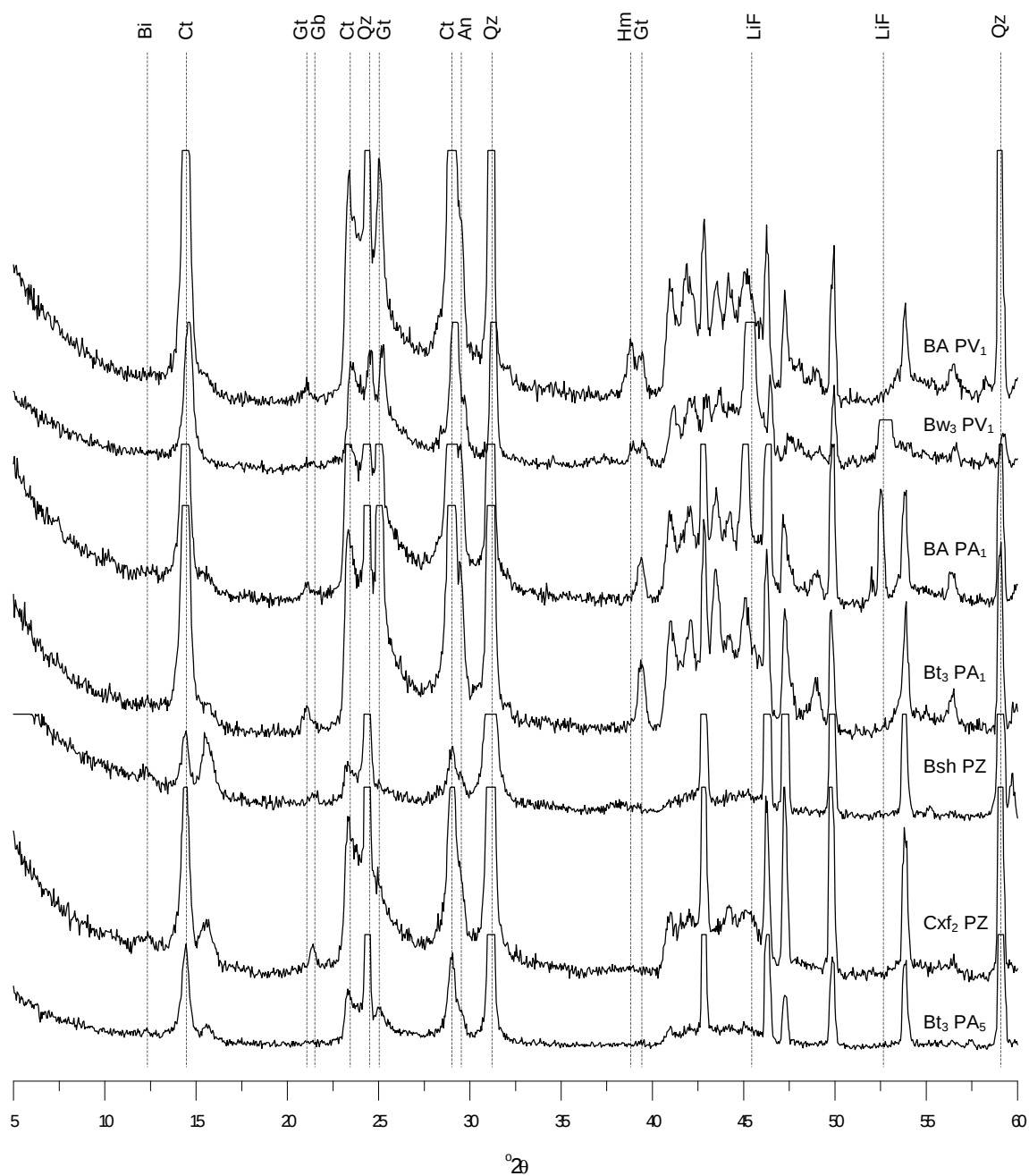


Figura 8: Espectros de difratometria de raios-X da TFSA de Argissolo Vermelho, Argissolo Amarelo e Espodossolo. Bi = biotita; Ct = caulinita; Qz = quartzo; An = anatasio; Hm = hematita; Gt = goethita; LiF = griceita.

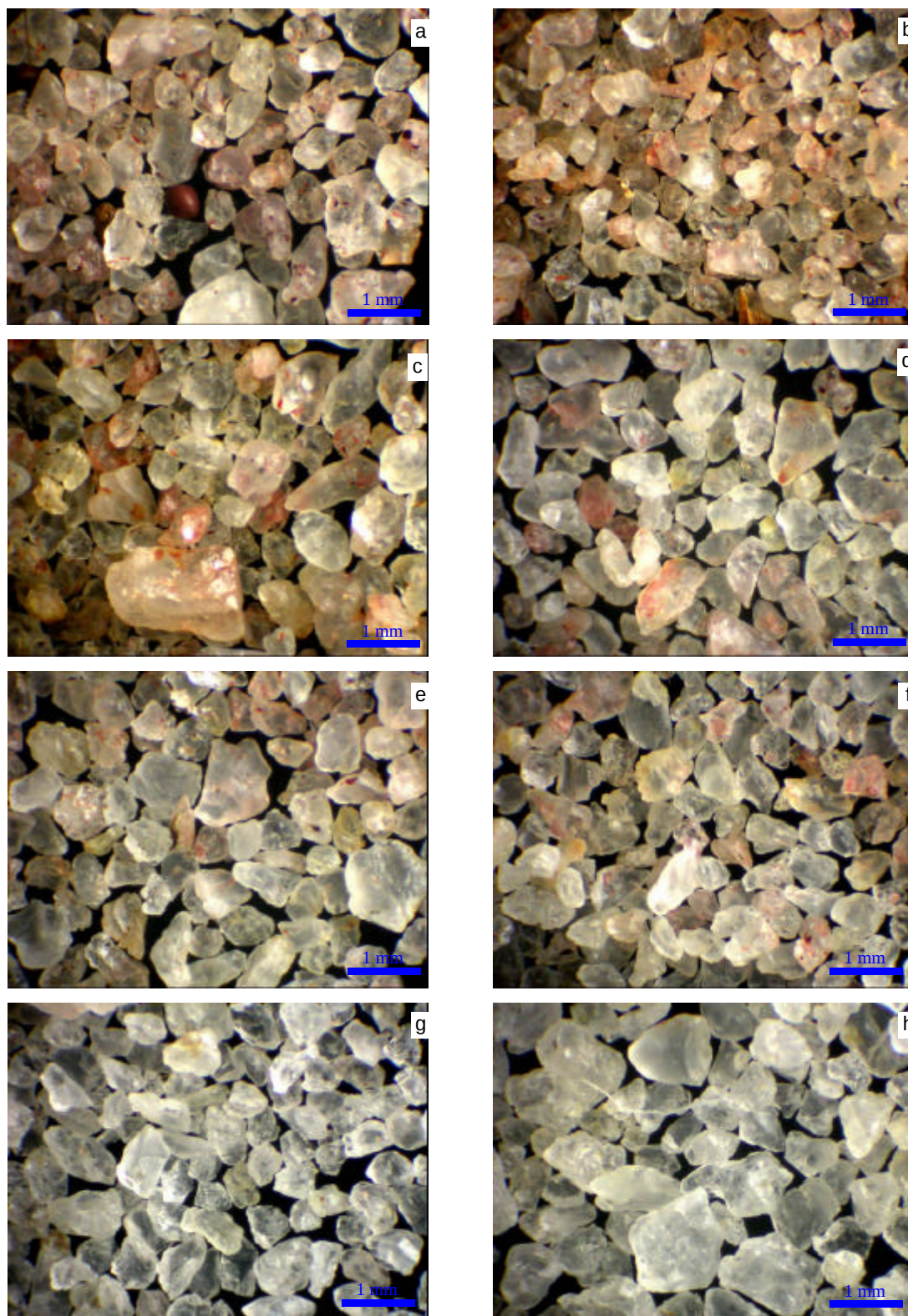


Figura 9: Fotografias da fração areia grossa; a) horizonte BA do perfil PV₁; b) horizonte Bt₃ do perfil PV₁; c) horizonte BA do perfil PA₁; d) horizonte Bt₃ do perfil PA₁; e) horizonte BA do perfil PA₂; f) horizonte Bt₃ do perfil PA₂; g) horizonte BA do perfil PA₃; h) horizonte 2Cxf do perfil PA₃.

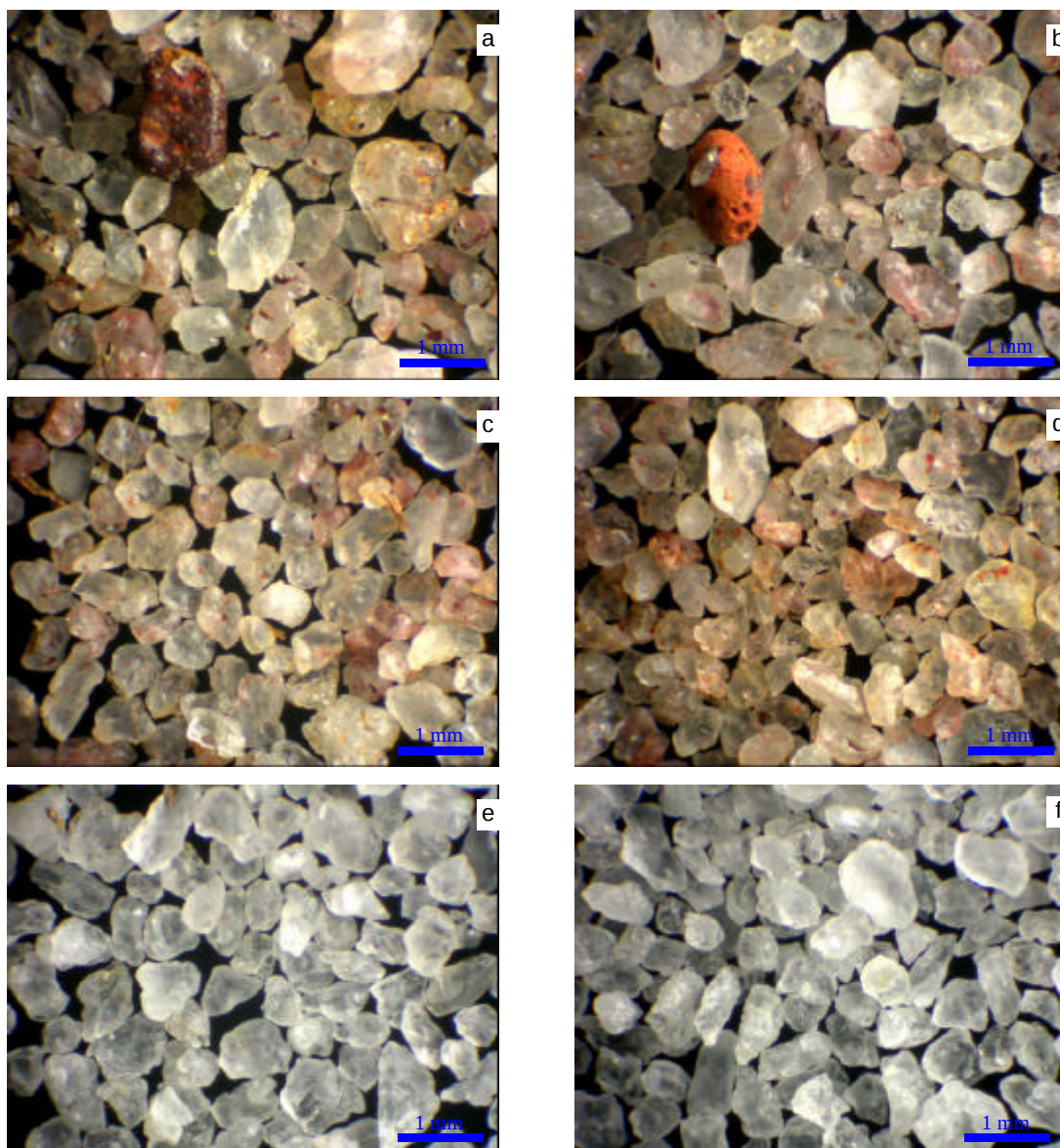


Figura 10: Fotografias da fração areia grossa; a) horizonte BA do perfil PA₄; b) horizonte Bt₃ do perfil PA₄; c) horizonte BA do perfil PV₂; d) horizonte Bt₃ do perfil PV₂; e) horizonte BA do perfil PAC; f) horizonte Bt₃ do perfil PAC.

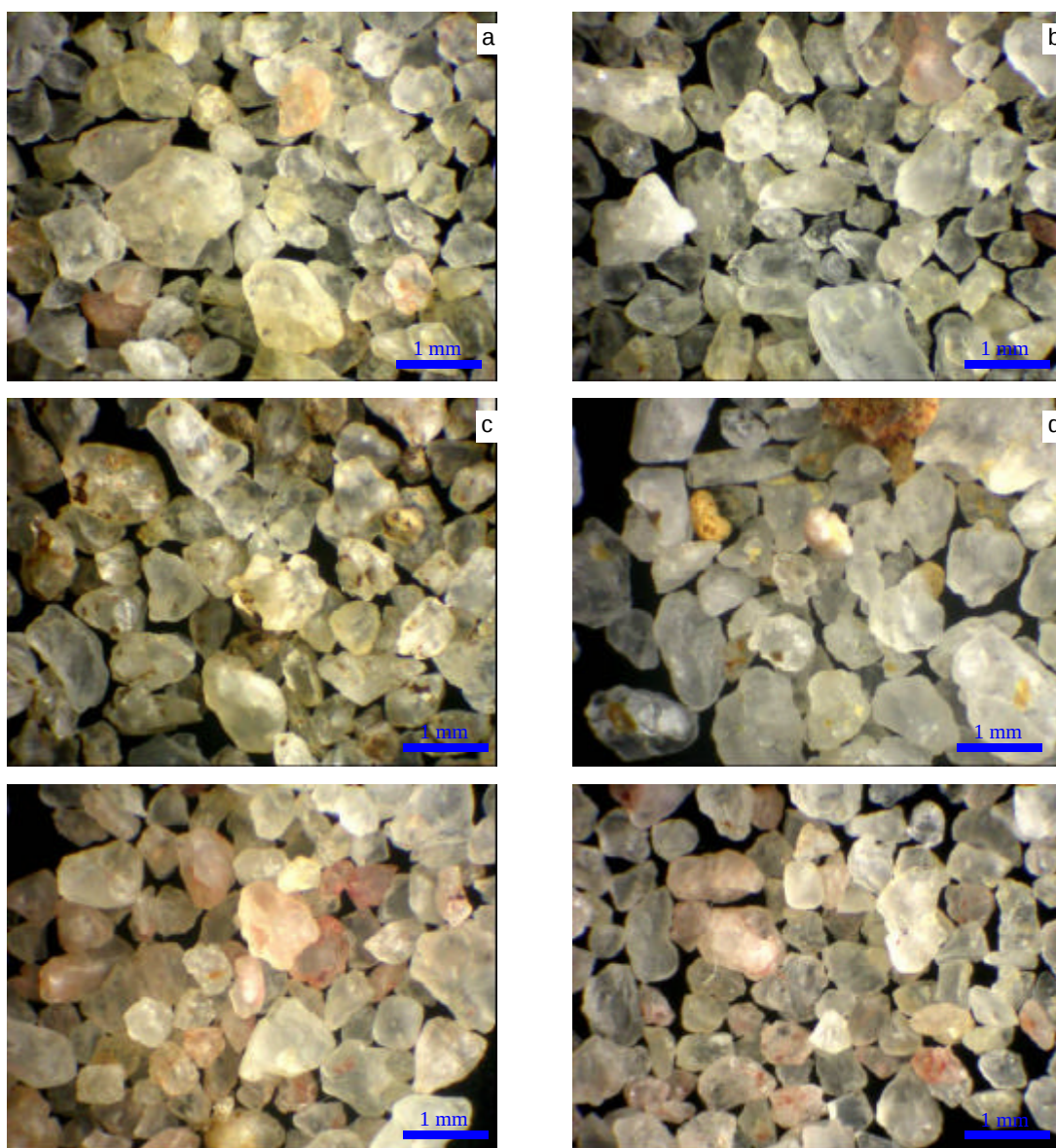


Figura 11: Fotografias da fração areia grossa; a) horizonte Bhs do perfil ES₁; b) horizonte Bt₂ do perfil ES₁; c) horizonte Bhs do perfil ES₂; d) horizonte Bt₁ do perfil PA₅; e) horizonte Bt₃ do perfil PA₅.

Nos horizontes fragipã e Bt dos Espodossolos, foi identificada ainda pequena quantidade de gibbsita (Gb), inferida pela intensidade do pico referente ao plano (002) ($d = 0,480 \text{ nm}$). Sua confirmação foi realizada em amostras de argilas desferrificadas (Figs. 7 e 8, cap. 3). A identificação da Gb em fragipã sugere que suas propriedades de dureza e estrutura maciça são dependentes da presença de agentes cimentantes, uma vez que a mineralogia gibbsítica promove maior friabilidade e estruturação ao solo. Resultados semelhantes foram descritos por MOREAU (2001).

O Anastásio (TiO_2) foi identificado em, praticamente, todos os horizontes dos solos estudados. Tendo em vista os valores de Ti (Quadro 5), especula-se uma concentração baixa e mais ou menos homogênea em todos perfis. A melhor definição do pico referente ao plano (101), nos horizontes passíveis de hidromorfismo dos Espodossolos, é função da eluviação e, ou dissolução das caulinitas, o que minimiza a sobreposição de picos, aumentando sua concentração na fração argila.

O pico localizado em $45,35^\circ 2\theta$ não correlacionou-se com nenhum mineral, comumente, encontrado em solos dos Tabuleiros Costeiros, sendo identificado como griceita (fluoreto de lítio). Este mineral foi incluído na discussão, apenas, a título de registro para investigações futuras, pelo fato de o lítio ser agente dispersante, podendo ter algum efeito na dispersão de argila nos solos deste ambiente.

Com relação aos óxidos de ferro (goethita e hematita) e caulinitas, principalmente da fração argila menor que $0,2 \mu\text{m}$, maiores detalhes serão apresentados nos Capítulos 3 e 4, respectivamente.

3.5. Índice de avermelhamento e diagrama de cromaticidade

Os matizes observados no campo variaram de 2,5YR a 10YR, estando associados aos horizontes B dos Argissolos Vermelhos e Argissolos Amarelos, respectivamente. Nos solos em que a goethita foi o único óxido identificado por meio da técnica de DRX, os matizes foram sempre iguais ou mais amarelos que 7,5YR. Os teores de hematita, estimados por meio do uso conjunto das técnicas de DCB e ERD, para as amostras em que o matiz foi superior a este limite, foi menor que $0,6 \text{ dag kg}^{-1}$. Os solos com matizes entre 5YR e 2,5YR

apresentaram teores de hematita entre 1,36 e 2,36 dag kg⁻¹ de TFSA, em consonância com o alto poder pigmentante deste mineral.

No Quadro 8 constam as equações de regressão linear entre o índice de avermelhamento (IV) (TORRENT et al., 1980), o fator de avermelhamento (FV) (SANTANA, 1984), o teor de hematita e a relação Hm/(Hm+Gt), determinados por diferentes técnicas (DRX e ERD) para os materiais TFSA e argila. As determinações realizadas em laboratório (ERD) e em campo (uso da caderneta de Munsell) para os diferentes IV apresentaram elevada e significativa relação linear, com R² ligeiramente superior naquela cujo material é o mesmo (TFSA). Valores similares de R² e mesma tendência também foram observadas para o FV. Tanto para o IV, quanto para o FV, os valores das determinações em campo foram maiores em aproximadamente 2 vezes, em comparação com os valores obtidos em laboratório. Para as amostras praticamente livres de hematita, os IV e FV foram próximos a zero, o que pode ser verificado pelos valores dos interceptos das equações 5 a 16 (Quadro 8).

As relações diretas entre os valores de IV e Hm, e FV e Hm, conforme preconizadas por TORRENT et al. (1980, 1983) e SANTANA (1984), também foram confirmadas neste trabalho, em que se observou significativa relação linear entre seus valores (Quadro 8). Em geral, as relações com os valores determinados no campo foram inferiores àsquelas utilizando os valores obtidos em laboratório. Possivelmente, este fato esteja relacionado à baixa sensibilidade da técnica de determinação da cor em campo, uma vez que os valores dos matizes proporcionados pela caderneta de Munsell variam de 2,5 em 2,5YR. Em laboratório, com o uso da técnica de espectroscopia de reflectância difusa, utiliza-se a escala completa.

Quanto às determinações realizadas em laboratório, os valores de IV e FV determinados na fração argila não proporcionaram melhores relações com o teor de hematita, em comparação com o obtido na TFSA. A semelhança dos valores de R² corrobora os resultados de FERNANDES et al. (2004), que descreveu que o poder pigmentante da hematita é independente da natureza do material analisado, sugerindo que a estimativa do teor deste mineral pode ser realizada a partir do solo natural, sem a necessidade de pré-tratamentos.

Quadro 8: Equações de regressão linear entre variáveis relacionadas à cor e ao teor de hematita determinada pelos procedimentos de DCB + ERD e DXR (Rietveld)

Materiais	Equação	R ²	Eq.
Argila vs TFSA	$IV_L = 0,4171 IV_C - 0,0846$	0,84*	1
TFSA vs TFSA	$IV_L = 0,3910 IV_C - 0,1602$	0,87*	2
Argila vs TFSA	$FV_L = 0,6393 FV_C + 0,0634$	0,86*	3
TFSA vs TFSA	$FV_L = 0,6466 FV_C - 0,1252$	0,90*	4
TFSA vs Argila	$IV_C = 5,9755Hm_{PAD} \text{ (dag kg}^{-1}\text{)} + 0,5573$	0,78*	5
TFSA vs Argila	$IV_C = 6,5533Hm_{RIET} \text{ (dag kg}^{-1}\text{)} + 0,9543$	0,90*	6
TFSA vs Argila	$FV_C = 3,6026Hm_{PAD} \text{ (dag kg}^{-1}\text{)} + 1,5129$	0,79*	7
TFSA vs Argila	$FV_C = 4,0882Hm_{RIET} \text{ (dag kg}^{-1}\text{)} + 1,4493$	0,98*	8
TFSA vs Argila	$IV_L = 2,7247Hm_{PAD} \text{ (dag kg}^{-1}\text{)} + 0,2513$	0,94*	9
TFSA vs Argila	$IV_L = 2,8185Hm_{RIET} \text{ (dag kg}^{-1}\text{)} + 0,0906$	0,98*	10
Argila vs Argila	$IV_L = 2,9413Hm_{PAD} \text{ (dag kg}^{-1}\text{)} - 0,2233$	0,93*	11
Argila vs Argila	$IV_L = 2,9979Hm_{RIET} \text{ (dag kg}^{-1}\text{)} + 0,2311$	0,98*	12
TFSA vs Argila	$FV_L = 2,6744Hm_{PAD} \text{ (dag kg}^{-1}\text{)} + 0,5729$	0,93*	13
TFSA vs Argila	$FV_L = 2,7768Hm_{RIET} \text{ (dag kg}^{-1}\text{)} + 0,8919$	0,98*	14
Argila vs Argila	$FV_L = 2,6816Hm_{PAD} \text{ (dag kg}^{-1}\text{)} + 0,7316$	0,94*	15
Argila vs Argila	$FV_L = 2,7057Hm_{RIET} \text{ (dag kg}^{-1}\text{)} + 1,1704$	0,98*	16
Argila vs Argila	$[Hm/(Hm+Gt)_{DRX}] = 0,1361Hm_{PAD} \text{ (dag kg}^{-1}\text{)} + 0,0081$	0,78*	17
TFSA vs Argila	$[Hm/(Hm+Gt)_{ERD}] = 0,1576Hm_{PAD} \text{ (dag kg}^{-1}\text{)} + 0,0032$	0,94*	18
Argila vs Argila	$[Hm/(Hm+Gt)_{RIET}] = 0,1750Hm_{PAD} \text{ (dag kg}^{-1}\text{)} - 0,0337$	0,89*	19
Argila vs Argila	$[Hm/(Hm+Gt)_{ERD}] = 0,1400Hm_{PAD} \text{ (dag kg}^{-1}\text{)} + 0,0129$	0,92*	20

Hm_{PAD} = determinado pelo uso das técnicas de DCB e ERD; por quilo de argila. Hm_{RIET} = determinado pelo uso de espectros de DRX e RIETVELD; por quilo de argila. $Hm/(Hm+Gt)_{DRX}$ = determinado pelo uso de espectros de DRX e equação proposta por TORRENT & BARRÓN (2004, informação pessoal). $Hm/(Hm+Gt)_{ERD}$ = determinado pelo uso da técnica ERD e as amplitudes das bandas referentes a Gt e Hm. $Hm/(Hm+Gt)_{RIET}$ = determinado pelo uso de espectros de DRX e RIETVELD. Os sufixos L e C significam laboratório (por ERD) e campo, respectivamente. Utilizaram-se as amostras de horizonte B e fragipã dos perfis de Argissolos, e Bhs do Espodossolo, perfazendo um total de 13 pontos. Não foi considerado os dados do perfil PZ₁ (368-T12), em função da coloração variegada de seus horizontes, dificultando as medidas de campo. *, significatiivo ao nível de 5%.

Os teores de goethita e hematita também foram, respectivamente, relacionados às amplitudes das bandas próximas a 420 e 510 nm dos espectros de segunda derivada da função Kubelka-Munk ($f(KM)$), sendo denominados, a partir de agora, de A_{Gt} e A_{Hm} (SCHEINOST et al., 1998; BARRÓN et al., 2000). As equações de regressão linear apresentaram significativo ajuste para a Hm e Gt, indicando adequada capacidade preditiva dos procedimentos da $f(KM)$ na estimativa destes minerais (Fig. 12). No caso da Gt, o menor valor de R^2 observado foi atribuído por CHAVERNAS (1996) à presença de determinadas bandas secundárias de Hm na região entre 420 e 460 nm, interferindo na estimativa de A_{Gt} . Contudo, tal influência parece não ocorrer nas amostras em estudo, uma vez que não houve melhora significativa do ajuste com a inclusão de A_{Hm} na equação de regressão para estimativa dos teores de Gt, conforme descrito por FERNANDES (2000).

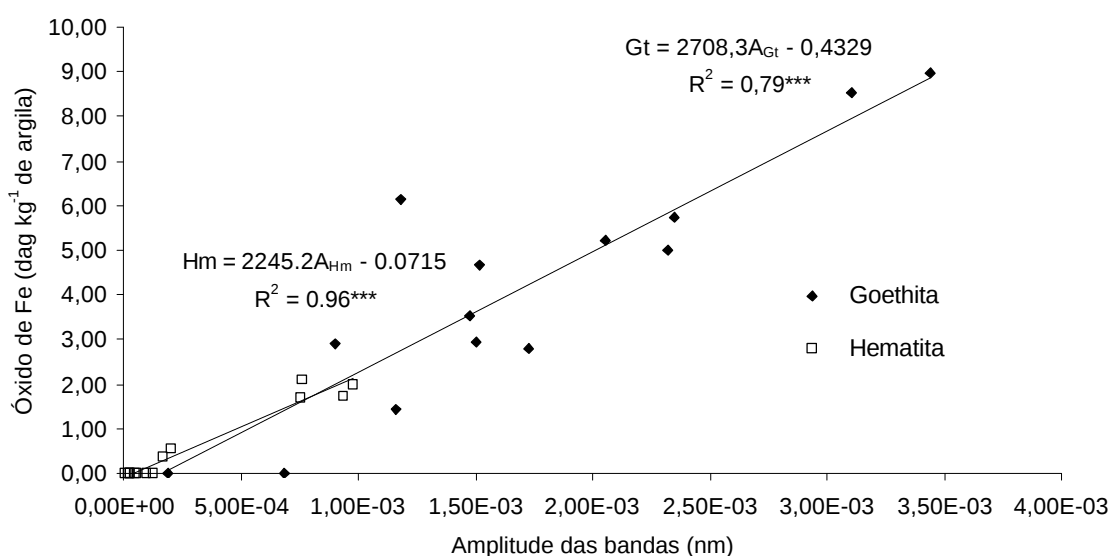


Figura 12: Teores de goethita e hematita e as amplitudes A_{Gt} e A_{Hm} dos espectros da segunda derivada da função de Kubelka-Munk da TFSA. Utilizou-se o horizonte B e fragipã dos perfis de Argissolos, e Bhs e fragipã do Espodossolo, perfazendo um total de 14 pontos.

A técnica ERD também foi utilizada em experimento, cujo objetivo foi observar o processo de dissolução da Hm e da Gt, relacionando-a à alteração na cor das amostras dos solos estudados. Para isto, foram selecionados solos vermelhos e amarelos, cujos óxidos foram removidos por três extrações sucessivas de DCB. Após cada extração, a cor do espectro de ERD foi

determinada. Os resultados foram expostos em diagrama de cromaticidade (Fig. 13), conforme proposto por WYSZECKI e STILES (1982).

O diagrama demonstra uma brusca mudança do matiz dos solos vermelhos, de 5YR para matizes próximos a 10YR. Para os solos amarelos, praticamente não foi observada mudança de matiz, mas uma suave alteração do croma. A rápida mudança na cor dos perfis de Argissolos Vermelhos para amarelo é reflexo de um processo de dissolução seletiva da Hm, sendo consequência, principalmente, de seu menor conteúdo de Al estrutural.

3.5. Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura e micromorfologia dos solos estudados

Na análise de micrografias em lâminas delgadas e em agregados (Figs. 14, 15 e 17) foi possível observar que os Argissolos apresentaram similaridades micromorfológicas que, por sua vez, ajudaram a esclarecer a origem dos horizontes coesos dos solos estudados da região dos Tabuleiros Costeiros. As maiores variações foram observadas entre os horizontes, para o mesmo perfil, com o aumento da profundidade. Um resumo das principais características micromorfológicas é apresentado no Quadro 10.

Em geral, o esqueleto mostrou-se composto, quase exclusivamente, de grãos de quartzo com grande variação de tamanho ou, como no caso do fragipã do perfil PA₃, maior domínio da fração areia grossa. Os grãos mostraram-se fissurados, alguns preenchidos por material vermelho de constituição hematítica e apresentaram grau de esfericidade e de arredondamento variados, sendo estes maiores com a diminuição do tamanho das partículas. De todos os horizontes analisados, o fragipã apresentou os menores graus de esfericidade e de arredondamento, confirmando os resultados das análises realizadas por lupa da fração areia grossa.

Os horizontes coesos apresentaram microfeições semelhantes em todos os perfis estudados, independentemente da cor ou do material de origem. Nestes horizontes, a argila forma um plasma vermelho-escuro (PV₁) a amarelo (PA₅) uniformemente distribuído, onde estão inseridas as frações grosseiras. A porosidade apresentou valores bem menores que os horizontes subjacentes (Quadro 10) e mostrou-se, principalmente, na forma de cavidades pouco

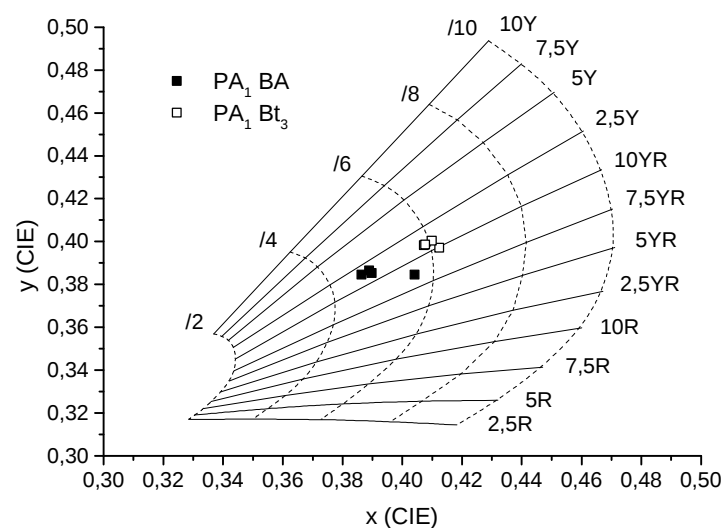
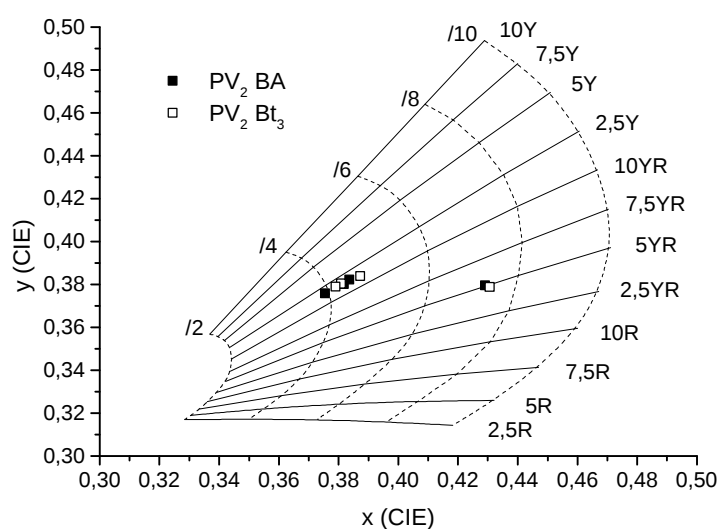
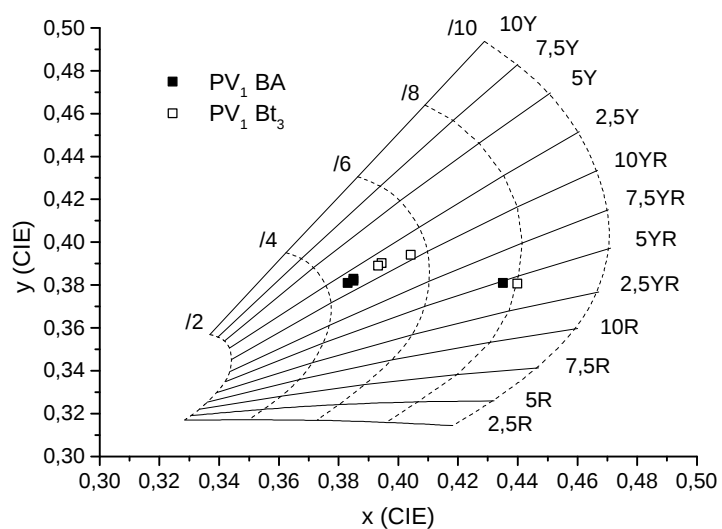


Figura 13: Posições das diferentes amostras analisadas no espaço definido pela relação entre os sistemas CIE e Munsell. O gráfico representa uma projeção no plano correspondente ao Valor Munsell de coeficiente 7,0; de acordo com WYSZECKI e STILES (1982).

conectadas e poucos canais e microfissuras não intercomunicados (Figs. 14, 15 e 16). Observou-se também, principalmente nos solos vermelhos (conforme descrito no perfil PV₁), grande quantidade de poros tipo câmaras no interior do plasma massivo ou de agregados, sugerindo estado de degradação. Esta afirmação é corroborada pela presença de microagregação com bordas de coloração mais clara (pequenos domínios), sugerindo que a degradação pode ser função de um processo de desferrificação, promovida, principalmente, pelo clima atual.

A porosidade dos horizontes coesos mostrou-se preenchida por argila iluvial, na forma de argilãs, quebrados ou descontínuos, de cor mais clara que a do plasma, com ou sem microlaminação aparente, com moderada a forte anisotropia óptica de forma (Fig. 15), constituindo os caulinitãs/hematãs ou caulinitãs (BREWER, 1976), respectivamente. Em alguns, como no perfil PA₅, a microlaminação e a anisotropia apresentaram-se com baixa intensidade, sugerindo que os cútans sejam, mais provavelmente, formados por translocação de argilas dispersas dos agregados circunvizinhos que estão em degradação, sendo definidos aqui como “cútans de difusão” (Fig. 15c e d).

As feições de iluviação em horizontes coesos foram descritas por MELO e SANTOS (1996) em Argissolos Amarelos dos Tabuleiros Costeiros de Pernambuco. Os autores descrevem argilãs nos horizontes Bt₁, Bt₂ e partes do Bt/Bw e atribuem forte coesão de partes esbranquiçadas dos perfis ao acúmulo de argila iluvial, que preenche a porosidade. SILVA et al. (1998), em estudo sobre os Latossolos Amarelos dos Tabuleiros Costeiros do Estado de Alagoas, descrevem que esta pedofeição indica um empobrecimento de argila dos horizontes superficiais e possível formação de um horizonte B textural com o tempo, como consequência dessa iluviação de argila acelerada pelo cultivo (arenização superficial). Contudo, o presente trabalho é pioneiro em constatar tal feição, além do caráter coeso, em solos com matiz vermelha.

Para os horizontes mais subsuperficiais dos Argissolos, sem o caráter coeso, foram observados matizes semelhantes aos horizontes coesos (Quadro 10), distinto desenvolvimento microestrutural e ausência ou quantidade bem menor de feições de iluviação de argila (argilãs). A estrutura mostrou-se

Quadro 10: Principais características micromorfológicas de alguns solos estudados

Hor.	Matriz do solo	Microestrutura	Esqueleto	Macroporos. Calculada ^{1/}	Tipo e forma dos poros	Feições de iluviação	Feições pedológicas
	Argissolo Vermelho Eutrófico (PV₁)						
Bt ₁	Isotrópica vermelha, com pequenos domínios anisotrópicos inter e intra-agregados.	Massiva e parte microgranular forte e soldada, com sinais de degradação. Bordos mais claros, sugerindo desferificação.	Grãos de Qz mal selecionados e de tamanho variado, arestados (+) e desarestados, subalongada a esférica (+). Na areia média domina a forma subesférica e desarestada. Concreções de Fe vermelhos-escuros.	12%	Empacotamento composto. Cavidades pouco conectadas e poucos canais e fissuras. Grande quantidade de poros tipo câmaras no interior do agregado e plasma.	Canais preenchidos por argilãs, sem microlamelações e baixa birrefringência. Esta sugere curta translocação da argila, provavelmente no mesmo horizonte, sugerindo "cútas de difusão".	Microagregação biológica.
Bt ₃	Isotrópica vermelha.	Microgranular moderada a forte com poucos domínios fracamente coalecida	Como acima	27%	Empacotamento composto. Cavidades interconectadas por inúmeros canais.	ausente	Microagregação biológica, canais biológicos preenchidos por pelotas fecais.
	Argissolo Amarelo Eutrófico (PA₁)						
Bt ₁	Isotrópica e alaranjada, com domínios anisotrópicos interagregados	Massiva e parte microgranular fraca e coalecida, com sinais de degradação	Como acima	7%	Empacotamento composto, poros mal conectados, fissuras e vazios	Canais e câmaras preenchidos por argila iluvial. Algumas são crescentiformes com microlamelas escuras (Hematãs). Argilãs inter agregados e pápulas abundantes.	Microagregação biológica, canais biológicos preenchidos por pelotas fecais.
Bt ₃	Isotrópica e alaranjada, com domínios anisotrópicos definidos, relacionados à pápulas	Microgranular moderada a forte, não ou fracamente coalecida	Como acima, mas com presença de concreções de Fe vermelhas e raros fragm. de carvão.	16%	Como acima, mas com maior conectividade.	Como acima, mas em menor quantidade menores.	Como acima

(continuação)

Hor.	Matriz do solo	Microestrutura	Esqueleto	Macroporos. Calculada ^{1/}	Tipo e forma dos poros	Feições de iluviação	Feições pedológicas
Argissolo Amarelo Distrófico com fragipã (PA₃)							
2Cxf ₂	Parcialmente isotrópica acinzentada, com forte anisotropia nas áreas mais coalescidas	Massiva e apédica, fissural; com áreas microgranular fracas secundárias, muito coalecida	Grãos de Qz de tamanho areia grossa, predominantemente arestados. Subalongados a esféricos (+). Na areia média domina a forma subesférica	1%	Câmaras e canais com orientação paralela à superf. Grande quantidade de fissuras com distribuição radial em Qz de tamanho areia grossa	Grande quantidade de argila iluvial preenchendo canais e cavidade, algumas alternando em caulinitas (microlamelações crescentiformes) e hematitas. Aqueles de cores vermelhas mostram-se partidos. Pápulas abundantes.	Poucas pelotas fecais em canais com forte coloração avermelhada. Mosqueado de cor avermelhada de tamanho variado distribuído, principalmente, nos bordos dos canais (incorporados à matriz).
Argissolo Amarelo Distrófico (PA₂)							
Bt ₁	Isotrópica com muitos domínios anisotrópicos, principalmente interagregados	Massiva e parte microgranular moderada e coalecida, com sinais de degradação.	Muitos grãos de Qz de tamanho areia grossa, predominantemente arestados. Subalongados a esféricos (+). Na areia média domina a forma subesférica. Concreções de Fe vermelhas e raros fragmentados de carvão.	8%	Empacotamento composto, poros mal conectados, fissuras e vazios	Muitos argilões interagregados de cor mais clara que a do plasma, com poucas microlamelações escuras e moderada birrefringência.	Microagregação térmita, poucos canais biológicos e pelotas fecais.
Bt ₂	Isotrópica, com fraca anisotropia intergranular	Microgranular moderada a forte, não ou fracamente coalecida	Como acima	32%	Empacotamento composto. Cavidades interconectadas por inúmeros canais.	Poucos argilões menores que o anterior e interagregados de cor mais clara que a do plasma, sem microlamelações e moderada birrefringência.	Microagregação térmita, canais biológicos e abundantes pelotas fecais.

1/ Calculada por meio do uso do software SOLICON (média de 3 repetições); (+) maior quantidade; Qz = quartzo.

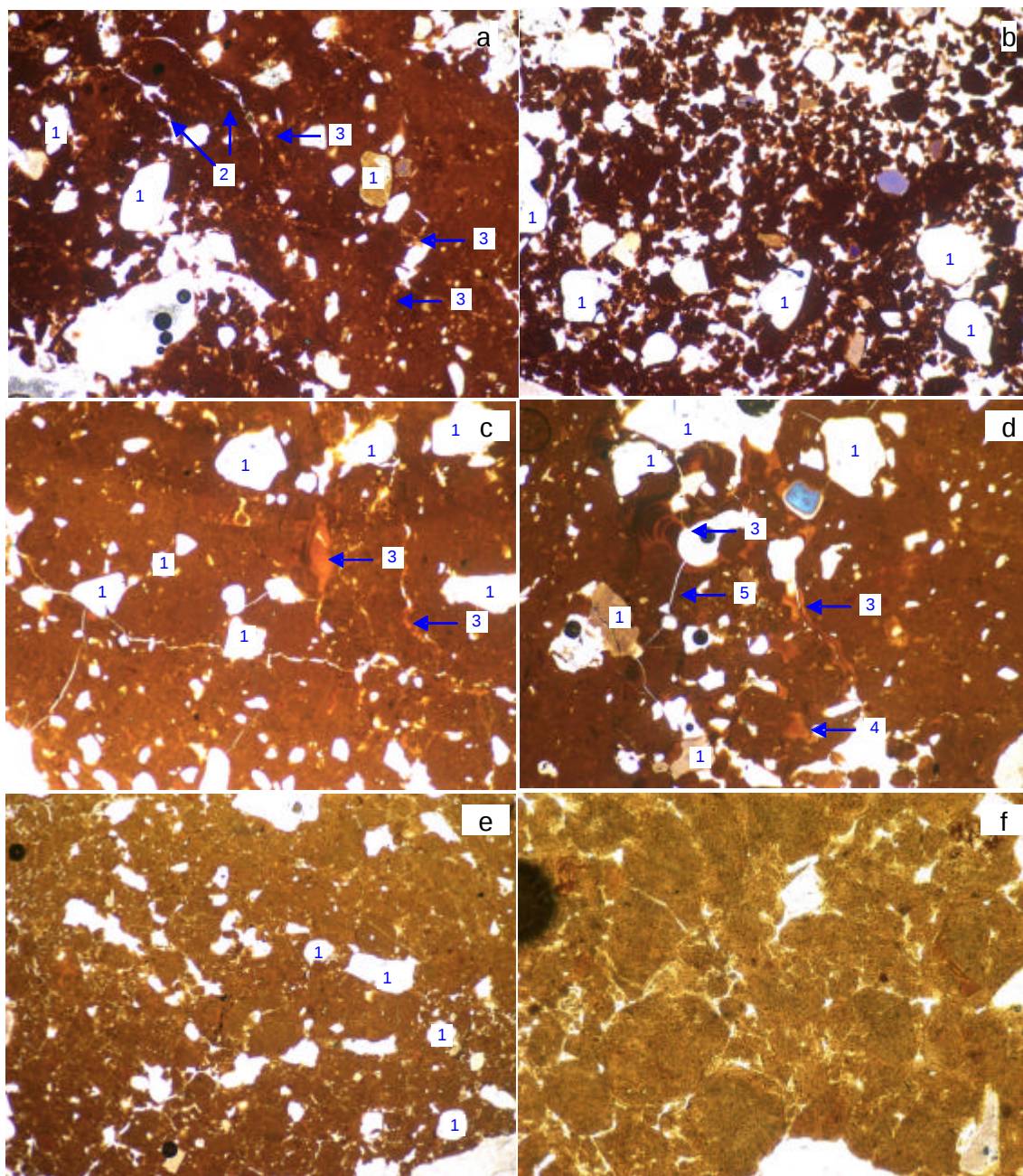


Figura 14: Fotomicrografias em lâminas delgadas. a) perfil PV₁ horizonte Bt₁; b) perfil PV₁ horizonte Bt₃; c) perfil PA₁ horizonte Bt₁; d) perfil PA₁ horizonte Bt₁; e) perfil PA₁ horizonte Bt₃; f) PA₁ horizonte Bt₃, detalhe da microstrutura. 1 – quartzo; 2 – poros tipo canal; 3 – argilãs; 4 – pápulas; 5 – fissura; 6 – câmaras.

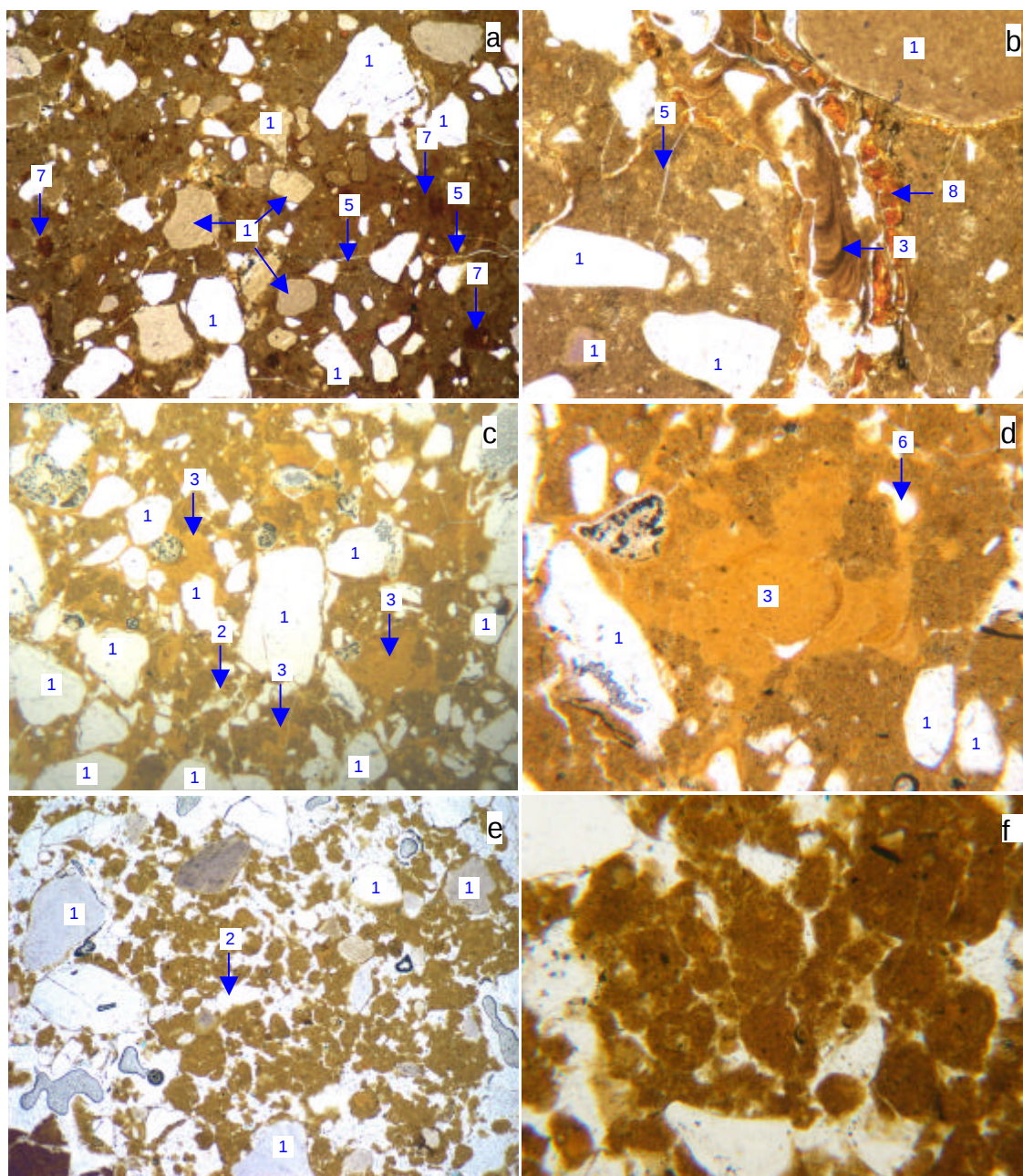


Figura 15: Fotomicrografias em lâminas delgadas. a) perfil PA₃ horizonte 2Cxf₂; b) perfil PA₃ horizonte 2Cxf₂, detalhe do cutan; c) perfil PA₅ horizonte Bt₁; d) perfil PA₁ horizonte Bt₁, detalhe do cutan; e) perfil PA₅ horizonte Bt₂; f) PA₁ horizonte Bt₂, detalhe da microestrutura. 1 – quartzo; 2 – poros tipo canal; 3 – argilãs; 4 – pápulas; 5 – fissura; 6 – câmaras; 7 – mosqueado plântico; 8 – hematãs.

predominantemente microgranular moderada a bem desenvolvida, conferindo maiores porosidade e friabilidade ao horizonte, e com feições pedobiológicas (SCHAEFER, 1996). Os poros apresentaram-se como cavidades, bem como grande quantidade de canais intergranulares interconectados (Fig. 16). O esqueleto é quartzoso, com padrão arestado e microfraturado, sem a presença de quartzo impregnado.

A estrutura microgranular do horizonte Bt₃ do perfil PV₁ é semelhante ao observado em Latossolos Vermelhos, descritos por outros autores (STOOPS, 1989; SCHAEFER, 1995; NUNES, 2001), com moderado a alto desenvolvimento de microagregação granular, com auréolas de degradação plasmática.

Para o fragipã do perfil PA₃, observou-se plasma mais denso e contínuo, com coloração mais próxima do bruno-amarelado (Fig. 15a). Os espaços vazios são, basicamente, poros tipo câmaras, canais paralelos à superfície e microfissura com distribuição radial em quartzos mais grosseiros (Figs 15 e 16). Grande parte desta porosidade apresenta-se preenchida por argila iluvial, variando em cor e espessura, sendo a característica pedológica mais marcante deste horizonte. Aqueles de coloração mais bruno-amarelada sempre mostram microlamelas crescentiformes, sendo provavelmente, compostos por caulinitas (caulinitãs) e são mais espessos. Os demais apresentam coloração vermelha, de composição principalmente hematítica (hematitãs), sem microlamelações, delgados, e presentes, principalmente, nas bordas dos canais (Fig. 15b). Alguns deles ocorrem na microporosidade, entre o plasma e esqueleto quartzoso.

No horizonte fragipã foi observada também a ocorrência de manchas de coloração vermelha, distribuídas por todo o plasma, mas, principalmente concentradas nas bordas dos canais mais espessos. Aquelas que se mostram embebidas pelo plasma apresentaram forma bastante esférica, destacadas, provavelmente endurecidas, constituindo distintas manchas plínticas (Figs. 15a e b).

A microestruturação e as feições de iluviação dos solos foram também, observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em agregados indeformados (Fig. 17). O exame dos horizontes coesos demonstrou a presença de grande quantidade de plasma argiloso, preenchendo os espaços intergranulares, dispostos na forma de estruturas laminares, formando os

cútans de deposição (Figs 17a, b, c, d, e, f). Em razão de forte correlação entre a argilas dispersa em água e a argila fina, especula-se que esta pedofeição de iluviação é composta, principalmente, por caulinitas menores de 0,2 μm .

Em quantidade muito pequena, nos horizontes coesos, também foram identificadas pequenas estrias na superfície de alguns agregados, denominados de micro-slikensides (Fig. 17f). Esta feição pode ser reflexo da ocorrência de ciclos de umedecimento e secagem no horizonte, que, de alguma maneira, podem contribuir para a gênese da coesão, seja orientando as partículas de caulinita face-a-face (UFV, 1984), ou seja, promovendo colapso estrutural e, conseqüentemente, maior teor argila dispersa em água.

As micrografias de MEV dos horizontes não-coesos revelaram feições distintas do horizonte, anteriormente discutido, corroborando com os resultados da análise de seções finas. Foi observada forte estruturação microgranular, com diâmetros variáveis e alta porosidade interagregados, principalmente na forma de canais com diâmetro de até 100 μm (Fig. 17g).

O exame do fragipã, da mesma forma da seção fina, revelou grande quantidade de material argiloso depositado na parede dos poros, na forma de argilãs. Estes apresentaram-se bastante fendilhados, com espessura aproximada de 15 μm (Fig. 17j, k, l). Mesma feição foi identificada por FILIZOLA et al. (2001), em fragipãs e duripãs dos Tabuleiros Costeiros de Pernambuco e Alagoas. Por meio de microanálises, os autores descrevem que esses cútans apresentam composição variável, variando de caulinítico a géis aluminosos, passando por géis aluminossilicosos, podendo apresentar teores elevados de ferro, principalmente nas bordas dos poros. Tais resultados corroboram com a descrição, anteriormente, realizada em seções finas, baseado no exame da cor, forma e polarização.

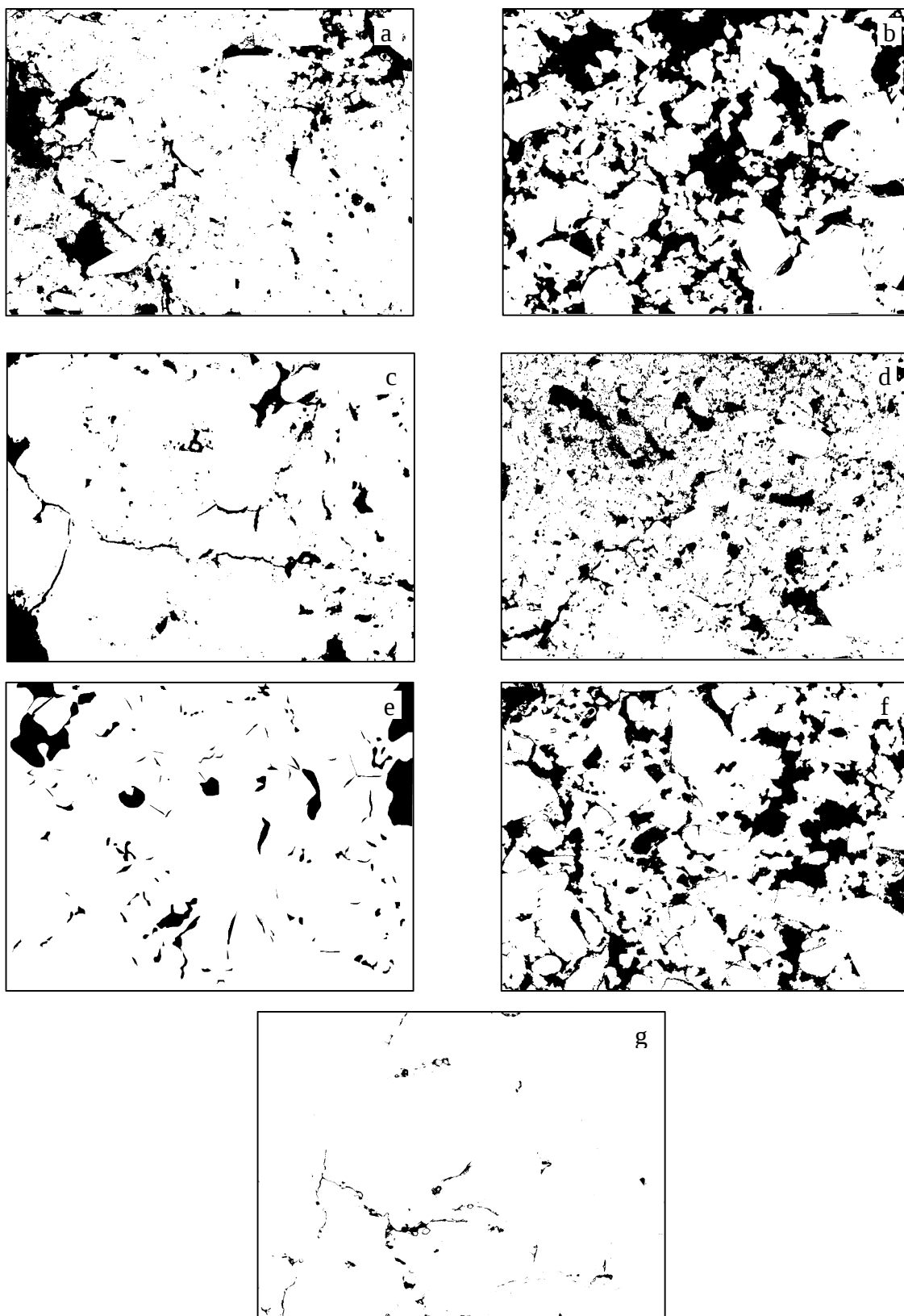


Figura 16: Distribuição dos macroporos. a) horizonte coeso do perfil PV₁; b) horizonte não coeso do perfil PV₁; c) horizonte coeso do perfil PA₁; d) horizonte não-coeso do perfil PA₁; e) horizonte coeso do perfil PA₅; f) horizonte não-coeso do Perfil PA₅; g) fragipã do perfil PA₃.

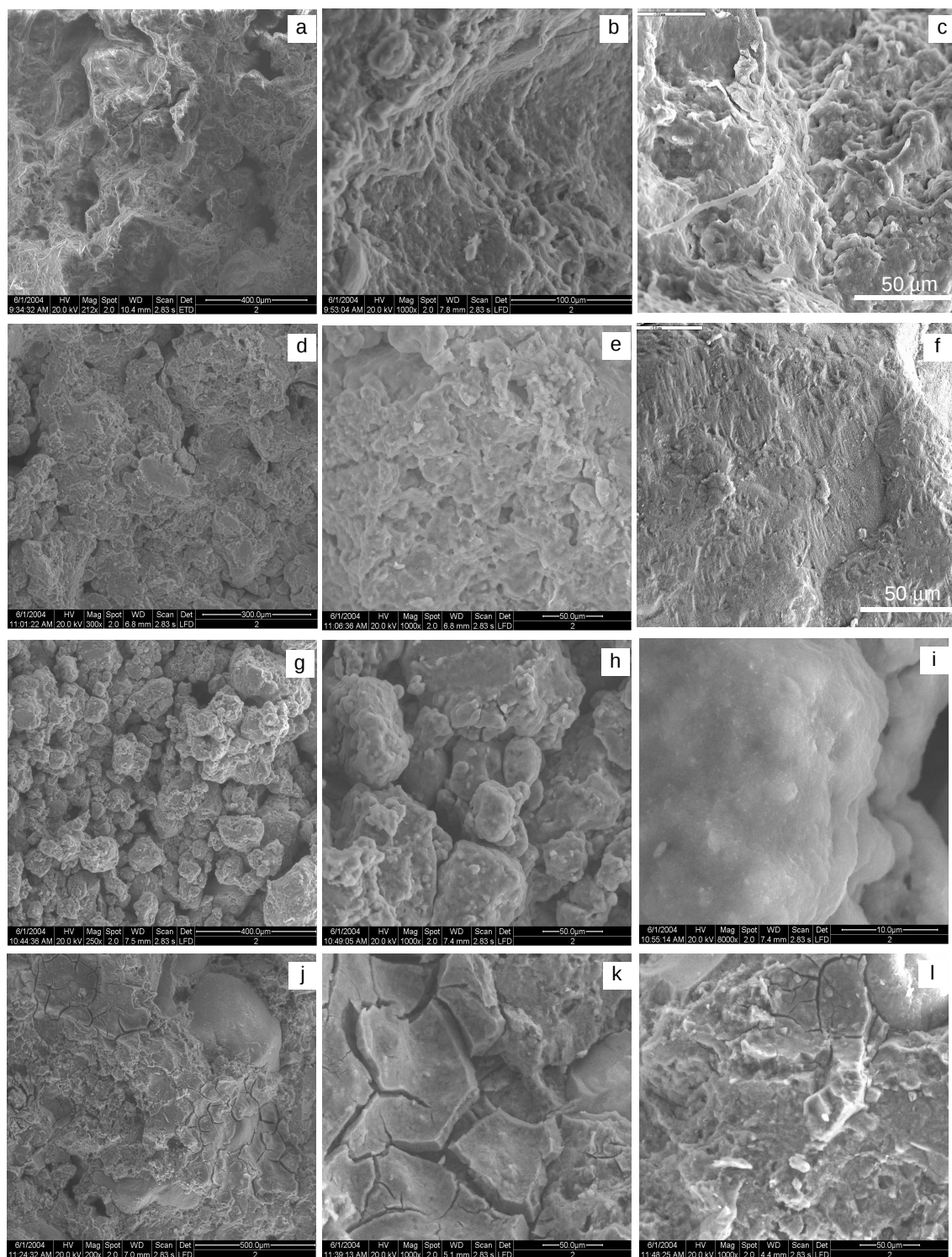


Figura 17: Fotomicrografias em agregados indeformados por MEV: a) organização estrutural do perfil PA₁ horizonte Bt₁; b) detalhe do plasma argiloso disposto na forma de lâmelas da imagem “a”; c) detalhe ainda maior das lâmelas; d) organização estrutural do perfil PV₁ horizonte Bt₁; e) detalhe do plasma argiloso disposto na forma de lâmelas da imagem “d”; f) detalhe do micro-slickenside; g) estruturação do perfil PV₁ horizonte Bt₃; h) detalhe da estrutura microgranular da imagem “g”; i) detalhe da superfície dos peds; j) organização estrutural do fragipã do perfil PA₃, mostrando plasma argilosa depositada nas paredes dos poros; k) detalhe da imagem “j”; l) detalhe da imagem “j”.

4. CONCLUSÕES

- Os resultados das análises químicas (valor V%, Fe por DCB e ataque de H_2SO_4) e mineralógicas (morfologia da caulinita) indicam a presença de materiais de origem distintos, na região dos Tabuleiros Costeiros estudada: sedimentos do Grupo Barreiras e rochas do Pré-Cambriano, possivelmente, mesocráticas;
- Os teores de Fe, Si e Al extraídos por DCB e oxalato, assim como suas relações, sugerem a presença de formas amorfas ou de baixa cristalinidade ricas em Al, tanto nos fragipãs quanto nos horizontes B textural dos Argissolos, possivelmente desde hidróxidos de Al amorfos à aluminossilicatos ricos em Al;
- Devido às maiores concentrações, as formas de baixa cristalinidade de Al e Si podem desempenhar um papel relevante na gênese dos fragipãs estudados, principalmente naqueles presentes nos Espodossolos;
- Os resultados das análises químicas e físicas sugerem que a gênese dos horizontes coesos deve-se ao maior conteúdo de argilas muito finas, principalmente menores que $0,2\ \mu\text{m}$, translocadas entre horizontes ou dentro do mesmo horizonte na forma de argila dispersa. Não foi observada nenhuma relação, que leve a concluir qualquer tipo de participação de cimentante químico na gênese destes horizontes;

- Não houve grande diferenciação na composição mineralógica dos solos estudados, sendo observado domínio marcante de caulinita e quartzo em todos os solos;
- A micromorfologia e as micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, demonstraram grande variação estrutural entre os horizontes coesos, não-coesos e fragipãs;
- As características micromorfológicas corroboram com o fato de que os horizontes coesos são derivados da acumulação de argila fina iluvial, uma vez que foi identificada grande quantidade de feições de iluviação com e sem microlamelas, moderada a alta birrefringência e composição caulínica;
- A maior coesão observada para o Argissolo Amarelo localizado em clima mais seco, em relação àqueles de clima mais úmido, pode ser devida à sua granulometria menos argilosa e à maior quantidade de feições de iluviação de argila. Não foi identificada variação nas propriedades e características químicas e mineralógicas, que justificasse tal observação de campo.

5. BIBLIOGRAFIA

- ACHÁ-PANOSO, L. **Latossolo Vermelho-Amarelo de “Tabuleiro” do Espírito Santo: formação, características e classificação**. Recife, PE: UFRPE, 1976. 116p. (Tese de Livre Docência) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, 1976.
- ANJOS, L.H.C. dos. **Caracterização, gênese, classificação e aptidão agrícola de uma seqüência de solos do Terciário na região de Campos-RJ**. Itaguaí, RJ: UFRRJ, 1985. 194p., Dissertação (Mestrado em Agronomia - Área de concentração em Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1985.
- BARRÓN, V.; TORRENT, J. Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron on soil colour. **J.Soil.Sci.**, v.37, p.499-510, 1986.
- BARRÓN, V. **Estudio de las características cristalinas y color de las hematitas ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) con substitución por alumínio**. Córdoba, Espanha: Universidad de Córdoba, 1982. 177p. Dissertação (Licenciatura en Ciencias Químicas) – Universidad de Córdoba, 1982.
- BARRÓN, V.; MELLO, J.W.V; TORRENT, J. **Caracterização de óxidos de ferro em solos por espectroscopia de reflectância difusa**. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R. (eds.). **Tópicos em Ciência do Solo**, v.1, (2000). Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p.139-162, 2000.
- BARZEGAR, R.; RENGASAMY, P.; OADES, M. Effects of clays type and rate of wetting on the mellowing of compacted soils. **Geoderma**, v.68, p. 39-49, 1995.
- BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA – DNPA/DPP. **Levantamento Exploratório/reconhecimento de solos do Estado de Pernambuco**. Recife, 1972. 2v. (DNPEA. Boletim Técnico 26; SUDENE-DRN. Série Pedologia, 14).
- BRASIL. **Levantamento exploratório-reconhecimento de solos do Espírito Santo**: Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, 1976, 380p. (Boletim Técnico 53).

- BRASIL. MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA – Secretaria Geral. Pedologia. IN: Folhas SF.23/24-Rio de Janeiro/Vitória. **Projeto RADAMBRASIL**, 1983. p. 385-552. (Levantamento de Recursos Naturais-Vol. 32).
- BREWER, R. **Fabric and mineral analysis of soils**. New York: Robert Krieger Publishing Company, 1976. 482p.
- CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F.P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. **Nuclear Instruments and Methods**, v.3, p.223-228, 1958.
- CHAUVEL, A. Os Latossolos Amarelos, álicos, argilosos dentro dos ecossistemas das bacias experimentais do INPA e da região vizinha. **Supl. Acta Amazônica**, Manaus, v.12, p.47-60, 1982.
- CHAVERNAS, G.A. **Caracterización de los oxidos de hierro en los suelos mediante Espectroscopia de Reflectancia Difusa**. Córdoba, Espanha: Universidad de Córdoba, 1996. 76p. Dissertação (Licenciatura en Agronomía) – Universidad de Córdoba, 1996.
- CORRÊA, M.M.; ANDRADE, F.V.; MENDONÇA, E.S.; SCHAEFER, C.E.R.G. Alteração das propriedades físicas e estruturais de solos tropicais em função da adição de ácidos orgânicos de baixo peso molecular e ácidos húmicos. **Rev. Bras. Ci. Solo**, 2005. (no prelo)
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM. **Geologia do Brasil. Texto explicativo do mapa geológico do Brasil e da área oceânico adjacente, incluindo depósitos minerais**. Brasília, 1984. 501p.
- DUCAN, M.N.; FRANZMEIER, D.P. Role of free silicon, aluminum, and iron in fragipã formation. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v.63, p.923-929, 1999.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Levantamento exploratório-reconhecimento de solos da margem direita do rio São Francisco; Estado da Bahia**. Recife: EMBRAPA-SNLCS/SUDENE-DRN, 1977. 737p. (Boletim Técnico 52).
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Levantamento exploratório-reconhecimento de solos do Espírito Santo**: Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, 1978. 461p. (Boletim Técnico 45).
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. In: **Reunião de Classificação, Correlação e Aplicação de Levantamento de Solos**, 4., 1995, Rio de Janeiro, R.J. **Anais...** Rio de Janeiro: EMBRAPA, SNLCS/SBCS, 1995. 157p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 2. Ed. Ver. Atual. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. EMBRAPA - CNPS. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Brasília : 1999. 412p.

- FERNANDES, R.B.A. **Atributos mineralógicos, cor, adsorção e dessorção de fosfatos em Latossolos do sudeste brasileiro**. Viçosa, MG:UFV, 2000. 265p., Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2000.
- FERNANDES, R.B.A.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M.P.F. Quantificação de óxidos de ferro de Latossolos brasileiros por espectroscopia de reflectância difusa. **R. Bras. Ci. Solo**, v.28, p.245-257, 2004.
- FERREIRA, M.M. **Influência da mineralogia da fração argila nas propriedades físicas de Latossolos brasileiros**. Viçosa, MG:UFV, 1988. 79p., Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, 1988.
- FILIZOLA, H.F., LAMOTTE, M., FRITSCH, E., BOULET, R., ARAÚJO FILHO, J.C., SILVA, F.B.R., LEPRUN, J.C. Os fragipãs e duripãs das depressões dos Tabuleiros Costeiros do nordeste brasileiro. **R. Bras. Ci. Solo**, v.25, n.4, p.947-964. 2001.
- FITZPATRICK, R.W.; SCHWERTMANN, U. Al-substituted goethite – An indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. **Geoderma**, v.27, p.335-347, 1982.
- FITZPATRICK, E.A. **Microscopy and micromorphology of soils**. Chichester: John Wiley, 1993. 304p.
- FONTES, M.P.F. **Iron oxide mineralogy in some brazilian Oxisols**. Raleigh: North Carolina State University, 1988, 175p. Tese (Ph.D.) - North Carolina State University, 1988.
- FONSECA, O.O.M. **Caracterização e classificação de solos Latossólicos e Podzólicos desenvolvidos nos sedimentos do terciário no litoral Brasileiro**. Itaguaí, RJ: UFRRJ, 1986. 185p., Dissertação (Mestrado em Agronomia - Área de concentração em Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1986.
- FRANZMEIER, D.P.; NORTON, L.D.; STEINHARDT, G.C. **Fragipans formation in loess of the Midwestern United States**. In: SMECK, N.E.; CIOLKOSZ, E.J. (eds). *Fragipans: their occurrence, classification and genesis*. Wisconsin, USA. SSSA, 1989. p.69-97.
- HUNTER, B.A.; HOWARD, C.J. **A computer program for Rietveld analysis of x-ray and neutron power diffraction patterns**. Australian Nuclear Science and Technology Organization. 2000, 27p.
- JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis advance course**. 2ª, 8ª impressão. Dep. de Ciência do Solo, Univ. de Wisconsin, Madison, 1969.
- JACOMINE, P.K.T. Distribuição geográfica, características e classificação dos solos coesos dos Tabuleiros Costeiros. In: Reunião Técnica sobre Solos dos Tabuleiros Costeiros. **Anais...** EMBRAPA/UFBA. 1996. p13-26.
- JACOMINE, P.K.T. Evolução do conhecimento sobre solos coesos no Brasil. In: Workshop COESÃO EM SOLOS DOS TABULEIROS COSTEIROS, Aracajú, 2001. **Anais...** Aracajú: EMBRAPA Tabuleiros Costeiros, 2001. p.19-46.

- KÄMPF, N., SCHWERTMANN, U. The 5 M NaOH concentrations treatment for iron oxides in soils. **Clays Clay Miner.**, v.23, p.310-317, 1982.
- KARATHANASIS, A.D. **Solution chemistry of fragipans – thermodynamic approach to understanding fragipan formation**. In: SMECK, N.E.; CIOLKOSZ, E.J. (eds). *Fragipans: their occurrence, classification and genesis*. Wisconsin, USA. SSSA, 1989. p.113-140.
- KER, J.C. **Mineralogia, sorção e dessorção de fosfatos, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil**. Viçosa: UFV, 1995. 181p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 1995.
- KOSMAS, C.S.; CURI, N.; BRYANT, R.B. Characterization of iron oxide minerals by second-derivative visible spectroscopy. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.48, p.401-405, 1984.
- LAMOTTE, M.; BRAUND, A.; HUMBEL, F.X.; HERBILLON, A.J.; RIEU, M. A hard sandy-loam soil from semi-arid northern Comeroon: fabric of the groundmass. **Eur. J. Soil Sci.** v. 48, p.213-225, 1997a.
- LAMOTTE, M.; BRAUND, A.; OHNENSTETTER, D.; ILDEFONSE, P.; PÉDRO, G. A hard sandy-loam soil from semi-arid northern Comeroon: fabric of the groundmass. **Eur. J. Soil Sci.** v.48, p.227-237, 1997b.
- LEMOS, R.C.; SANTOS, R.D. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPS/SBCS, 1996. 45p.
- LUCAS, Y.; CHAUVEL, A.; BOULET, R.; RANZANI, G.; SCATOLINI, F. Transição Latossolo-Podzóis sobre a Formação Barreiras na região de Manaus, Amazonas. **R. bras. Ci. Solo.** v.8, p.325-335, 1984.
- McKEAGUE, J.A.; DAY, J.H. Dithionite and oxalate - extractable Fe and Al as Aids in differentiating various classes of soils. **Can. J. Soil Sci.**, v.46, p.13-22, 1966.
- MEHRA, J.P.; JACKSON, M.L. Iron oxides removal from soils and clays by a dithionite-citrate-bicarbonate system buffered with bicarbonate sodium. **Clay Clay Miner.**, v.7, p.317-327, 1960.
- MEIRELES, M.C.S., RIBEIRO, L.P. Caracterização da sílica em horizontes coesos de solos de tabuleiros. In: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 25. Viçosa, 1995. **Resumos expandidos...**Viçosa, SBCS - UFV, 1995. p.1688-1689.
- MELO, E.J.R.; SANTOS, M.C. dos. Micromorfologia e mineralogia de dois solos de tabuleiro costeiro de Pernambuco. **R. bras. Ci. Solo.**, v.20, p.99-108, 1996.
- MELO, V.F.; FONTES, M.P.F.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R. Caracterização dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos. **R. bras. Ci. Solo.**, v.25, p.19-32, 2001.
- MELO, V.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; SINGH, B.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F. Propriedades químicas e cristalográficas da caulinita e dos óxidos de ferro em sedimentos do Grupo Barreiras no Município de Aracruz, Estado do Espírito Santo. **R. bras. Ci. Solo.**, v.26, p.53-64, 2002.

- MOREAU, A.M.S.S. **Gênese, química e micromorfologia de horizontes coeso, fragipã e duripã em solos do tabuleiro costeiro no sul da Bahia.** Viçosa, MG:UFV, 2001, 139p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2001
- MOTTA, P.E.F.; KÄMPF, N. Iron oxide properties as support to soil morphological features for prediction of moisture regimes in Oxisols of Central Brazil. **Z. Pflanzenernähr. Bodenk.**, v.155, p.385-390, 1992.
- NASCIMENTO, G.B. do. **Caracterização dos solos e avaliação de propriedades edáficas em ambientes de Tabuleiros Costeiros da região Norte Fluminense (RJ).** Rio de Janeiro,RJ: UFRRJ, 2001. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2001.
- NORFLEET, M.L., KARATHANASIS, A.D. Some physical and chemical factors contributing to fragipan strength in Kentucky soils. **Geoderma**, v.71, p.289-301, 1996.
- NORTON, L.D.; HALL, G.F.; SMECK, N.E.; BIGHAM, J.M. Fragipan bonding in a late-eisconsinan loess-derived soil in east-central Ohio. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.48, p.1360-1366, 1984.
- NUNES, W.A.G.A.; SCHAEFER, C.E.R.; KER, J.C.; FERNENDES FILHO, E.I. Caracterização micropedológica de alguns solos da Zona da Mata Mineira. **R. Bras. Ci. Solo**, v.24, p.103-115, 2001.
- OLIVEIRA, L.B. de; MELO, V. de. Caracterização físico-hídrica do solo. I. Unidade Itapirema. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. v.5, p.35-48, 1970.
- OLIVEIRA, L.B. de; DANTAS, H. da S.; CAMPELO, A.B.; GALVÃO, S.J.; GOMES, I.F. Caracterização de adensamento no subsolo de uma área de tabuleiro da Estação Experimental do Curado, Recife. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.3, p.207-214, 1968.
- OLIVEIRA, J.B. de; JACOMINE, P.K.T.; CAMARGO, M.N. **Classes gerais de solos do Brasil: guia auxiliar para seu reconhecimento.** Jaboticabal, FUNEP, 1992. 201p.
- PEDRO, G.; DELMAS, A.B.; Regards actuelles sur les phénomènes d'altération hydrolytique. Leur nature, leur diversité et leur place au cours de l'évolution géochimique superficielle. Cah. ORSTOM, sér. Pédologie, v.18, p.217-234, 1979.
- PEÑA, F.; TORRENT, J. Relationships between phosphate sorption and iron oxides in Alfisols from a river terrace sequence of mediterranean Spain. **Geoderma**, v.33, p.283-296, 1984.
- PETERSEN, G.W.; RANNEY, R.W.; CUNNINGHAM, R.L.; MATELSKI, R.P.; Fragipans in Pennsylvania soils: a statistical study of laboratory data. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, v.34, p.719-722, 1970.
- QUIRK, J.P. Significance of surface areas calculated from water vapor sorption isotherms by use of the B.E.T. equation. **Soil Sci.**, v.80, n.6, p.423-430, 1955.
- RESENDE, M. **Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of Central Plateau of Brazil.** West Lafayette: Purdue University, 1976. 237p. Tese (Ph.D.) – Purdue University, 1976.

- REZENDE, J. de O. **Solos coesos dos Tabuleiros Costeiros: Limitações agrícolas e manejo**. Salvador: SEAGRI, SPA, 2000. 117p. (Série Estudos Agrícolas, 1).
- RIBEIRO, L.P. Os **Latosolos Amarelos do recôncavo Baiano: gênese, evolução e degradação**. Salvador, SEPLANTEC/CADCT, 1998. 99p.
- RIBEIRO, M. R. Características morfológicas dos horizontes coesos dos solos dos Tabuleiros Costeiros In: CINTRA, F.L.D.; ANJOS, J.L. & IVO, W.M.P.M. eds. Workshop Coesão em Solos dos Tabuleiros Costeiros, **Anais...** Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2001. p.161-168.
- RICHIE, A.; WILDING, L.P.; HALL, G.F.; STAHNKE, C.R. Genetic implications of B horizons in Aqualfs of Northeastern Ohio. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.38, p. 351-358, 1974.
- RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **J. Appl. Cryst.**, v.2, p.65-71, 1969.
- SANTANA, D.P. **Soil formation in a toposequence of Oxisols from Patos de Minas region, Minas Gerais State, Brazil**. Lafayette: Purdue University, 1984. 129p. Tese (PhD) – Purdue University, 1984.
- SCHAEFER, C.E.G.R. Micropedologia de uma sequência Latossolo-Podzólico de Viçosa, MG: Química e morfologia da superfície de agregados dos horizontes Bw e Bt. XXV Congresso de Ciência de Solo, **Anais...** Viçosa: UFV, 1995, p.372-374.
- SCHAEFER, C.E.G.R. The microstructure Latosols as long-term biotic construct. Latin American Congress of Soil Science, **Proceedings...** CD-ROOM, 21p., 1996
- SCHEINOST, A.C.; CHAVERNAS, A.; BARRON, V.; TORRENT, J. Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe oxides in soils. **Clays Clay Miner.**, v.46, p.528-536, 1998.
- SCHULZE, D.G. The Influence of aluminum on iron oxides. VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. **Clays Clay Miner.**, v.32, p.36-44, 1984.
- SCHWERTMANN, U. Inibitory effect of soil organic matter on the crystallization of amorphous ferric hydroxides. **Nature**, v.212, n.4. p.645-646, 1966.
- SCHWERTMANN, U. The effect of pedogenic environments on iron oxides minerals. **Adv. Soil Sci.**, v.1, p.171-200, 1985.
- SCHWERTMANN, U. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. In: STUCKI, J.W.; GOODMAN, B.A., SCHWERTMANN, U. (eds.) Iron in soils and clays minerals. **Proceeding...** Netherlands, NATO ASI Series, 1988, p. 267-308. 1988, v.217.
- SCHWERTMANN, U.; CARLSON, L. Aluminum influence on iron oxides: XVII. Unit-cell parameters and aluminum substitution of natural goethites. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.58, p. 256-261, 1994.

- SHANMUGANATHAN, R.T.; OADES, J.M. Influence of anions on dispersion and physical properties of the A horizon of a red-brown-earth. **Geoderma**, v.29, p.257-277, 1983.
- SILVA, A.J.N.; RIBEIRO, M.R. Caracterização de Latossolo Amarelo sob cultivo contínuo de cana-de-açúcar no Estado de Alagoas: propriedades químicas. **R. bras. Ci. Solo**, v.22, p.291-299, 1998.
- SILVA, A.J.N.; RIBEIRO, M.R.; MERMUT, A.R.; BENKE, M.B. Influência do cultivo contínuo da cana-de-açúcar em Latossolos Amarelos coesos do Estado de Alagoas: propriedades micromorfológicas. **R. bras. Ci. Solo**, v.22, p.515-525, 1998.
- SOIL SURVEY STAFF. **Soil Taxonomy: A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys**. 2^a Ed. United States Department of Agricultura. Agriculture Handbook 436. 870p. 1999.
- STOOPS, G. **Relict properties in soils of humid tropical regions with special reference to Central Africa**. In: BRONGER, A.; CATT, J.A. (eds). Paleopedology. Cremlingen, 1989. p.95-106.
- SUGUIO, K. **Introdução à sedimentologia**. São Paulo, Edgar Blucher/EDUSP, 1973. 317p.
- TAZAKI, K.; KIMURA, S.; YOSHIMURA, T.; AKAI, J.; FYFE, W.S. Clays-organic complexes as a cementing agent in the Arahama sand dune, Japan. **Clays Clay Miner.**, v.37, n.3, p.219-226, 1989.
- TORRENT, J.; BARRÓN V. **Laboratory measurements of soil color: Theory and practice**. In: Bigham, J.M.; Ciolkosz, E.I. (Eds.) Soil Color. SSSA Spec Publ. Madison, WI: Soil Sci. Soc. Am. p.21-33, 1993.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U; SCHULZE, D.G. Iron oxide mineralogy of some soils of two river terrace sequences in Spain. **Geoderma**, v.23, p.191-208, 1980.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; FECHTER, H.; ALVAREZ, F. Quantitative relationships between soil color and hematite content. **Soil Sci.**, v.136, p.354-358, 1983.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; BARRÓN, V. The reductive dissolution of synthetic goethite and hematite in dithionite. **Clay Minerals**, v.22, p.329-337, 1987.
- UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA - UFV. **Caracterização de solos e avaliação dos principais sistemas de manejo dos Tabuleiros Costeiros do Baixo Rio Doce e das Regiões Norte do Estado do Espírito Santo e sua interpretação para uso agrícola**. Viçosa, UFV, 1984. 153p.
- WYSZECKI, G.; STILES, W.S. **Color Science: concepts and methods, quantitative data and formulae**. John Wiley and Sons, New Cork, 1982, 950 p.
- YOEMANS, J.C., BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Comm. Soil Sci. Plant Anual.**, v.19, p. 1467-1476, 1988.

CAPÍTULO 3

PROPRIEDADES CRISTALOGRÁFICAS DE CAULINITAS DE SOLOS DO AMBIENTE TABULEIROS COSTEIROS

RESUMO

CORRÊA, Marcelo Metri. **Propriedades cristalográficas de caulinita de solos do ambiente Tabuleiros Costeiros**. Viçosa: UFV, 2005. Cap.3, 52p. (Tese - Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas).

A caulinita apresenta-se como o principal mineral da fração argila de solos de clima quente e úmido. Parte da costa brasileira, mais especificamente os Tabuleiros Costeiros, apresenta sedimentos plio-pestocênicos, afossilizados e de textura e cor variadas, cujos solos são predominantemente Latossolos e Argissolos Amarelos. Inseridos nesta região, existem ainda solos derivados de rochas graníticas e gnaíssicas do Pré-Cambriano. Todos apresentam textura argilosa a muita argilosa, cujo principal constituinte mineralógico da fração argila é a caulínica. Até o momento, poucos trabalhos foram conduzidos no sentido de caracterizar mais detalhadamente este mineral. O objetivo deste trabalho foi caracterizar a fração argila e estudar as características cristalográficas das caulinitas de solos vermelhos e amarelos, visando ao entendimento das relações deste mineral com as características e propriedades dos solos dominantes na região dos Tabuleiros Costeiros e mais interioranos do Brasil. Para tanto, determinou-se a relação argila grossa/argila fina; foram realizadas análises mineralógicas (qualitativa e quantitativa) por meio de DRX e aplicação do método de Rietveld; a caracterização espectral por ERD para determinação da relação hematita/goethita; a estimativa de propriedades cristalográficas (tamanho e microtensões) por DRX e utilizando modelos matemáticos; a superfície específica por BET-N₂; a fractalidade; o grau de desordem estrutural por diversos índices e análises de microscopia

eletrônica de transmissão. Os resultados obtidos permitiram concluir: a) a quantificação dos minerais de argila pelo método de Rietveld revelou predomínio marcante das caulinitas em todos os solos estudados; b) a análise dos espectros de DRX, aplicando-se o método de Rietveld, sugere a coexistência de caulinitas triclinicas e caulinitas com caráter monoclinico; c) as caulinitas menores que 0,2 μm de todos os solos foram similares em superfícies específica BET-N₂, dimensão média do cristalito no plano (001), grau de desordem estrutural e dimensão fractal, mas diferentes em sua morfologia, que se apresentou correlacionada com o material de origem; e d) o modelo proposto por Keijser, juntamente com a função de forma de pico Pearson VII e valor da constante de Scherrer K de 0,86, possibilitou melhor estimativa da dimensão média do cristalito no plano (001) das caulinitas estudadas.

ABSTRACT

CORRÊA, Marcelo Metri. **Crystallography properties of kaolinites in soil from “Tabuleiros Costeiros” environment**. Viçosa: UFV, 2005. Cap.3, 52p. (Tese - Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas).

Kaolinite is the main mineral of the clay fraction in soils of hot and humid climate. Some areas on Brazilian sea-shore, more specifically the “Tabuleiros Costeiros”, present plio-pestocenic, afossilized sediments with varied textures and colors, from which the soils are predominantly yellow Oxisols and Albaquults, Rhodudults and Hapludults. Soils derived from gneissic and granitic rocks of the Precambrian Era are also found in this area. All of them are clayish-to very clayish-textured soils, from which the main mineralogical constituent of the clay fraction is kaolinite. Until this moment, few works showed a detailed characterization of this mineral. Therefore, the objective of this research was to characterize the clay fraction and to study the crystallographic characteristics of the kaolinites in red and yellow soils, in order to support further researches concerning to the understanding of this mineral relationships with the characteristics and properties of the dominant soils on the “Tabuleiros Costeiros”. So, the following procedures were adopted: the determination of the coarse clay/fine clay relationship; the accomplishment of the mineralogical analyses (qualitative and quantitative), by DRX and applying the Rietveld method; spectrum characterization by ERD in order to determine the hematite/goethite ratio; estimate of the crystallographic properties (size and microtensions) by DRX and the utilization of mathematical models, the specific surface by BET-N₂, fractal dimension, structural disorder degree by several indexes and analyses by electronic transmission microscopy. According to the results, the following conclusions may be drawn: a) the clay mineral quantification by the Rietveld method revealed the prevalence of kaolinites in all soils under study; b) the analysis of the DRX spectra applying the Rietveld method suggests the coexistence of triclinic and monoclinic kaolinites; c) the kaolinites smaller than 0.2 μm in all soils were similar in terms of specific BET-

N₂ surfaces, average dimension of the crystallite at plan (001), structural disorder degree and fractal dimension, but showed different morphology, which was correlated with the parent material; d) the model proposed by Keijser, together with the peakshape function Pearson VII and the value 0.86 for the Scherrer constant K, made possible a better estimate for the average dimension of the crystallite at plan (001) of the studied kaolinites.

1. INTRODUÇÃO

Uma importante parte da atividade agrícola, na região dos trópicos, ocorre sobre solos vermelhos e amarelos (Latosolos e Argissolos), dominados por argilas do grupo das caulinitas. Estes solos apresentam baixo pH, baixa disponibilidade de P e de outros elementos (macro e micronutrientes) necessários para o desenvolvimento da planta, alta fixação de P, toxicidade de Al, baixa CTC, entre outras características ou propriedades relacionadas, direta ou indiretamente, com a mineralogia predominantemente caulinítica.

Caulinita, dickita e nacrita são os principais componentes do grupo das caulinitas, estando baseados no mesmo elemento estrutural (unidade básica), que é uma camada de composição $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Cada uma dessas camadas consiste de uma folha tetraédrica de SiO_4 e uma folha octaédrica de Al coordenado por O e OH (DIXON, 1989). De acordo com BISH e VON DREELE (1989), a estrutura da caulinita foi inicialmente esboçada por Pauling em 1930 e, posteriormente, detalhada por GRUMER (1932), BRINDLEY e ROBINSON (1946) e BRINDLEY (1951).

De acordo com HUGHES e BROWN (1979), a caulinita de solos de clima tropical úmido apresenta, frequentemente, baixa cristalinidade ou, de acordo com BRINDLEY et al (1986), alto grau de desordem estrutural. A estrutura das caulinitas tem sido estudada, visando determinar os tipos de defeitos estruturais (análise qualitativa) e sua abundância (análise quantitativa)

(HINCKLEY, 1963; PLANÇON & TCHOUBAR, 1977; HUGHES & BROWN, 1979; PLANÇON & ZACHARIE, 1990; APARÍCIO et al., 1999).

Vários índices foram estabelecidos e, em todos eles, foi utilizada a difratometria de raios-X para o estudo dos defeitos estruturais. De acordo com PLANÇON et al. (1988) e APARÍCIO e GALÁN (1999) grande parte dos índices utilizam somente as alterações na bandas 02, 11 (entre 20 e 23 °2θ, CuKα) na estimativa do grau de desordem da estrutura das caulinitas. A introdução de defeitos estruturais minimizaria a modulação do espectro de DRX, alterando a posição e enfraquecendo as intensidades dos picos, tornando-os indistinguíveis, principalmente os reflexos $(11\bar{1})$ e $(1\bar{1}\bar{1})$. Outros índices utilizam, conjuntamente, as alterações das bandas 02,11 e das bandas 20,13 (entre 35 e 40 °2θ, CuKα) (HUGHES & BROWN, 1979; PLANÇON & ZACHARIE, 1990).

Os solos da região dos Tabuleiros Costeiros vêm sendo utilizados desde a colonização dos portugueses, inicialmente, em sítios com mangueiras, jaqueiras e coqueiros, abacaxi e culturas de subsistência. Posteriormente, a cultura da cana-de-açúcar e, mais recentemente, culturas como o café, mamão, laranja e eucalipto foram instaladas em seu domínio. Entretanto, a não entrada em larga escala de culturas como soja, a baixa produtividade da cana-de-açúcar, bem como a longevidade relativamente pequena de culturas perenes, como o citrus (12 anos na Bahia contra 30 anos em São Paulo), têm conferecido menção de que o solo pode ser um fator limitante. Neste contexto, os principais fatores mencionados são a baixa fertilidade e a presença de horizontes subsuperficiais endurecidos (coesos) nesses solos.

O objetivo deste trabalho foi caracterizar a fração argila e estudar as características cristalográficas das caulinitas de solos vermelhos e amarelos, visando auxiliar futuras pesquisas no entendimento das relações deste mineral com as características e propriedades dos solos dominantes na região dos Tabuleiros Costeiros e mais interioranos do Brasil.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Descrição dos locais de coletas das amostras de solo

Foram coletadas em trincheira, amostras de horizontes B de 13 perfis de solo, classificados como Argissolo Vermelho, Argissolo Amarelo, Latossolo Amarelo e Espodossolo, localizados em diferentes locais da região dos Tabuleiros Costeiros e, apenas um, no Norte do Brasil. Nos perfis localizados ao Sul da Bahia e Norte do Espírito Santo, mais especificamente nas cidades de Teixeira de Freitas e Mucurici, foram coletados dois horizontes por perfil (BA e B₃), visando identificar diferenças nas propriedades cristal químicas dos óxidos em profundidade. Para os demais, foi coletado apenas o horizonte B₂ (Tab. 1). As amostras foram coletadas, procurando-se abranger diferentes condições de umidade, desde locais com déficit pronunciado e estação seca bem definida (Mucurici) até locais com alta precipitação (Manaus), bem como materiais de origem distintos.

2.2. Análises físicas e químicas

O teor de argila total foi determinado pelo método da pipeta, segundo análise textural proposta pela EMBRAPA (1997). Na determinação da relação argila fina/argila grossa adotou-se um procedimento distinto para obtenção da argila total, sendo inicialmente, removidos os óxidos de ferro de 2 g de TFSA,

Quadro 1: Classificação, localização e material de origem dos solos estudados

Perfil	Hor.	Classificação	Local	Material de origem
P ₁	BA Bt ₃	Argissolo Vermelho Eutrófico latossólico (PV ₁)	Teixeira de Freitas - BA	Gnaiss e granitos do Pré-Cambriano
P ₂	BA Bt ₃	Argissolo Amarelo Eutrófico (PA ₁)	Teixeira de Freitas - BA	Gnaiss e granitos do Pré-Cambriano
P ₃	BA Bt ₃	Argissolo Amarelo Distrófico (PA ₂)	Teixeira de Freitas - BA	Sedimentos argilo-arenosos do Barreiras
P ₄	BA 2Cxf ₂	Argissolo Amarelo Distrófico (PA ₃)	Teixeira de Freitas - BA	Sedimentos argilo-arenosos do Barreiras
P ₅	BA Bt ₂	Argissolo Amarelo Eutrófico (PA ₄)	Teixeira de Freitas - BA	Gnaiss e granitos do Pré-Cambriano
P ₆	BA Bt ₃	Argissolo Vermelho Eutrófico latossólico (PV ₂)	Teixeira de Freitas - BA	Gnaiss e granitos do Pré-Cambriano
P ₇	Bhs ₁ 2Cx ₂	Espodossolo Ferrocárbico órtico	Teixeira de Freitas - BA	Sedimentos argilo-arenoso do Barreiras
P ₈	Bt ₁ Bt ₃	Argissolo Amarelo Distrófico (PA ₅)	Mucurici - ES	Sedimentos argilo-arenosos do Barreiras
P ₉	Bt ₂	Argissolo Amarelo Distrófico (PA ₆)	Aracajú - SE	Sedimentos argilo-arenosos do Barreiras
P ₁₀	Bt ₂	Argissolo Amarelo Distrófico (PA ₇)	Vera Cruz - BA	Sedimentos argilo-arenosos do Barreiras
P ₁₁	Bt ₂	Argissolo Amarelo Distrófico (PA ₈)	Cruz das Almas - BA	Sedimentos argilo-arenosos do Barreiras
P ₁₂	Bt ₂	Argissolo Amarelo Distrófico (PA ₉)	Campos - RJ	Sedimentos argilo-arenosos do Barreiras
P ₁₃	Bw ₂	Latossolo Amarelo Distrófico (LA ₁)	Manaus - AM	Sedimentos argilo-arenoso do Alter do Chão

por meio de 5 extrações sucessivas de ditionito-citrato-bicarbonato, efetuadas à temperatura ambiente (SCHWERTMANN & CARLSON, 1994). A dispersão foi realizada com solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹. Em seguida, o material foi transferido para um becker de 500 mL, onde foi promovida a separação da fração coloidal por meio de sucessivas sifonações e agitações (princípio da decantação da Lei de Stokes), até à obtenção de uma suspensão totalmente translúcida. Dessa forma, foi obtida a argila total desferrificada, que foi separada em argila grossa (entre 2 e 0,2 µm) e argila fina (menor que 0,2 µm), por centrifugação. Para tanto, foi empregada a equação modificada da Lei de Stokes (JACKSON, 1969) para obtenção dos valores de rotação e tempo adequados para centrifugação.

$$Tm = \frac{63.10^8 h \log\left(\frac{r}{s}\right)}{Nm^2 D^2 \Delta\rho},$$

em que:

Tm = tempo em minutos;

η = viscosidade dinâmica (poison);

r = distância entre o centro do rotor e a superfície da amostra (cm);

s = distância entre o centro do rotor e a superfície da suspensão (cm);

Nm = rpm (Ex. 3500);

D = diâmetro da partícula (µ); e

Δρ = diferença entre as densidades das partículas e do líquido utilizado para suspensão (H₂O destilada), corrigido de acordo com a temperatura.

As centrifugações (média de 20) foram realizadas até que a suspensão se mostrasse totalmente translúcida. Entre cada seção de centrifugação, as amostras foram novamente agitadas e dispersas, utilizando-se ultrassom e solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹, respectivamente.

2.3. Análises mineralógicas

2.3.1. Identificação dos componentes por difratometria de raios-X

A identificação dos componentes da fração argila natural foi realizada por difratometria de raios X (DRX), em aparelho SIEMMENS D-5000 com radiação CoKα, monocromador de grafite e operado a 40kV e 25 mA. As

amostras foram trituradas em almofariz de ágata, juntamente com 5% de NaCl (MERCK ACS, ISO PA), utilizado como padrão interno. O conjunto foi montado em suporte de vidro, após pressão suave da amostra sobre papel rugoso de forma a minimizar a orientação preferencial das partículas. As irradiações variaram de 10 a 70 °2θ, com intervalo de 0,02 °2θ para cada 6 segundos. É importante destacar que foi mantido o mesmo suporte para todas as amostras analisadas, a fim de evitar possíveis alterações do espectros (largura ou intensidade de picos) relacionadas à mudança do porta amostra.

2.3.2. Análise quantitativa dos componentes da fração argila pelo método de Rietveld

A análise quantitativa dos minerais presentes na fração argila natural foi realizada empregando-se o método de ajuste total de difratogramas de raios X, denominado de Rietveld (RIETVELD, 1969). Para tanto, foram utilizados o software RIETICA (HUNTER & HOWARD, 2000) e dados cristalográficos do MINCRYST (www.database.iem.ac.ru) da caulinita, goethita, hematita, quartzo, rútilo e anatásio. Como modelo de função de forma de pico utilizou-se o pseudo-Voigt, que é uma combinação linear das funções de Cauchy e Gauss. No total, foram ajustados 40 parâmetros, aproximadamente, que incluem os da célula unitária, zero 2θ, fator de escala e outros. A largura a meia altura (β) do pico foi modelada a partir de uma função quadrática com três parâmetros refináveis, representados por U, V e W (CAGLIOTI, et al. 1958). Todos os parâmetros da célula unitária foram refinados, seletivamente. A linha de base foi modelada por uma função polinomial com 4 parâmetros. A função de correção da orientação preferencial foi utilizada para a caulinita, devido sua morfologia favorecer este aspecto. Para descrever a qualidade do refinamento foram observados os índices R e a linha de diferença, os quais representam o desvio entre a difração observada e calculada.

A composição mineralógica foi expressa em fração de peso (w) para cada *i* componente, ajustada a 100% e calculada por meio da equação

$$w_i = \frac{S_i r_i}{\sum_{j=1}^n S_j r_j},$$

em que, S_i é o fator de escala do mineral i ; n , o número total de mineral da fase e ρ , sua densidade, calculada a partir do volume derivado do refinamento dos parâmetros da célula unitária.

2.3.3. Análise quantitativa da hematita e goethita (análise de referência)

As técnicas de extração química por ditionito-citrato-bicarbonato e espectroscopia de reflectância difusa (ERD) foram utilizadas, conjuntamente, em amostras de argila para determinação dos teores de hematita e goethita. A extração por DCB teve como objetivo a obtenção do teor de Fe na forma de óxido, e a ERD, a determinação da relação hematita/hematita+goethita.

Para a ERD foi tomado, aproximadamente, 1 g de argila natural triturada em almofariz de ágata, até não mais se notar alteração de sua cor do material com a passagem do pistilo. As amostras tiveram seus espectros registrados no intervalo de comprimento de onda entre 300 e 2500 nm (faixa do visível e infravermelho), em um VARIAN, modelo CARY 5000, com esfera integradora acoplada de 110 mm de diâmetro, sendo usados, como valor de referência para o branco (padrão), os valores de referência àqueles obtidos em Teflon (AVIAN Technologies Dried and Blended AT-PTFE 500 Powder). Os espectros de reflectância obtidos foram transformados em formato ASCII e analisados por uma série de programas BASIC-DOS. Desta forma, obteve-se a função de Kubelka-Munk [$f(R)=(1-R)^2/2R$], sua respectiva segunda derivada (KOSMAS et al., 1984; SCHEINOST et al. 1998). Nos espectros da segunda derivada, foram determinadas as amplitudes de bandas associadas aos comprimentos de onda entre 420 e 450 nm e entre 530 e 570 nm, relacionados à goethita (A_{Gt}) e hematita (A_{Hm}), que foram utilizados para a determinação da relação hematita/hematita+goethita.

Na determinação dos conteúdos de hematita e goethita nas amostras de argila, também foi utilizada a percentagem de substituição isomórfica por Al. Os cálculos foram realizados, conforme procedimento descrito no software ALOCA (MOURA FILHO et al., 1995). A quantidade de Al presente na estrutura das goethitas foi obtida por meio de procedimentos químicos.

2.3.4. Estimativa da dimensão média do cristalito (DMC) e microtensões ($\sqrt{\langle e^2 \rangle}$)

Foram utilizados vários modelos matemáticos (WARREN & AVERBACH, 1950; WILLIAMSON & HALL, 1953; HENKE et al. 1978; KEIJSER et al., 1983) para determinar a dimensão média das partículas (DMC) e as microtensões para o plano (001) das caulinitas finas e grossas de horizontes coesos e não coesos. Primeiramente, determinaram-se vários parâmetros relacionados com a forma do pico (00/), como a largura a meia altura (β), componentes gaussiana (relacionada com as microtensões) e de Cauchy (relacionada com o tamanho da partícula), etc. Para tanto, utilizaram-se o software RIETICA e duas funções de ajuste de forma de pico: pseudo-Voigt e Pearson VII. O efeito instrumental foi removido, utilizando-se um espectro de referência, obtido nas mesmas condições que as demais amostras, de um padrão adequado, neste caso a caulinita da Georgia (EUA) de alta cristalinidade.

O método de KEIJSER et al. (1983) foi também utilizado para determinação simultânea de DMC e $\sqrt{\langle e^2 \rangle}$, que foram obtidos, aplicando-se as seguintes equações (KLUG & ALEXANDER, 1974):

$$DMC = \frac{57,3l}{b_c^* \cos q} e \sqrt{\langle e^2 \rangle} = \frac{b_G^* \cot q}{4}.$$

em que, β_c^* e β_G^* representam a largura integral corrigida, relacionadas com as componentes de Cauchy e Gaussian, respectivamente, determinadas de forma diferenciada de acordo com a função de forma de pico (pseudo-Voigt e Pearson VII), aplicando-se uma série de equações matemáticas. Para isso, utilizou-se o RIETICA para a obtenção de alguns parâmetros comuns de entradas, como a largura a meia altura (LMA) e g (fator determinante da forma do pico).

No caso da função pseudo-Voigt foi obtido inicialmente o β (largura integral do pico) empregando-se a equação:

$$\frac{LMA}{b} = \frac{1}{1,064467 + 0,506329g}.$$

Em seguida, as seguintes equações foram aplicadas para obtenção das componentes de Cauchy e de Gauss, respectivamente, para g variando de 0 a 1:

$$b_c = b(0,017475 + 150048g - 0,534156g^2) \text{ e}$$

$$b_G = b \left[0,18446 + 0,812692(1 - 0,998497g)^{1/2} - 0,659603g + 0,445542g^2 \right]$$

Para a função Pearson VII, adotou-se o mesmo procedimento, empregando-se as equações

$$\frac{LMA}{b} = 0,934213 - 0,163317g^{-1} - 0,133719g^{-2},$$

$$b_c = b(0,750445g^{-1} + 0,247681g^{-2}) \text{ e}$$

$$b_G = b(1,092228 - 1,163332g^{-1} + 1,316944g^{-2} - 1,131115g^{-3}),$$

em que, g variou de 1 a 3.

Os valores de β_c^* e β_G^* foram obtidos, deduzindo-se o efeito instrumental na largura a meia altura, obtida experimentalmente por meio das equações

$$b_c^* = b_{C(\text{exp})} - b_{C(\text{inst})}$$

$$b_G^* = \sqrt{b_{G(\text{exp})}^2 - b_{G(\text{ins})}^2}$$

em que, os prefixos *exp* e *inst* significam experimental e instrumental, respectivamente.

A DMC também foi determinada por meio do modelo proposto por HENKE et al. (1978), que utiliza a equação de Scherrer, corrigindo-se a largura a meia altura do pico (LMA^*) por meio da equação

$$LMA^* = \left(1 - \left(\frac{LMA_{\text{inst}}}{LMA_{\text{exp}}} \right)^{1,96} \right) LMA_{\text{exp}},$$

sendo em seguida, aplicada a equação de Scherrer, substituindo os β^* pelos valores de LMA^* .

O método proposto por WILLIAMSON & HALL (1953) foi aplicado utilizando as aproximações de Cauchy e Gauss, separadas, para a definição da forma de pico. Para o primeiro, o valor de LMA^* foi obtido pela equação:

$$LMA_C = LMA_{exp} - LMA_{inst} ,$$

e a DMC e $\sqrt{\langle e^2 \rangle}$ por,

$$LMA_C^* = \frac{1}{DMC} + 2ed^* ,$$

em que, LMA^* e d^* são expressos em unidades $\text{\AA}^{-1}$. Neste caso, foram calculados os valores de LMA^* para os planos (001) e (002) e plotados contra os valores de d^* , obtendo-se o diagrama de Williamson e Hall. De acordo com o método, a metade do valor do parâmetro que representa a declividade da curva descreve a rede de microtensões e, o intercepto, o inverso do valor da DMC.

Para a aproximação de Gauss, o verdadeiro valor de β^* foi obtido por

$$(LMA_G)^2 = (LMA_{exp})^2 - (LMA_{inst})^2 ,$$

Como antes, as microtensões e a dimensão média do cristalito foram obtidas plotando-se os valores $(\beta^*)^2$ contra $(d^*)^2$ para os planos (001) e (002), considerando

$$(LMA_G^*)^2 = \left(\frac{1}{DMC} \right)^2 + (2ed^*)^2 .$$

2.3.5. Superfície específica e análises de fractal

A superfície específica foi determinada na fração argila fina desferrificada e tratada para eliminação da matéria orgânica, em um aparelho Surface Área Analyzers, modelo ASAP 2010 (Micromeritics®), sendo a

determinação conduzida em atmosfera de nitrogênio (adsorbato). Além dos dados de SE (BET-N₂), também foram estimados a área e o volume ocupados por microporos (< 2 nm), bem como o tamanho médio dos poros e as características fractais das partículas (DsN₂). Esta última foi obtida ajustando-se aos dados da curva, que relaciona o volume de gás adsorvido (V_{ads}) e a pressão relativa (Po/P), o modelo matemático de AVNIR e JARONIEC (1989),

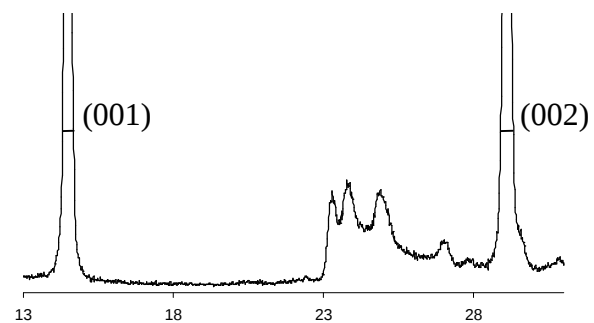
$$\frac{V_{ads}}{V_m} = K \left[\ln \left(\frac{p_o}{p} \right) \right]^{D_s-3},$$

em que, V_m é o volume de gás adsorvido para formação de uma monocamada, e K é uma constante.

2.4. Grau de desordem estrutural da caulinita da fração menor que 0,2 mm

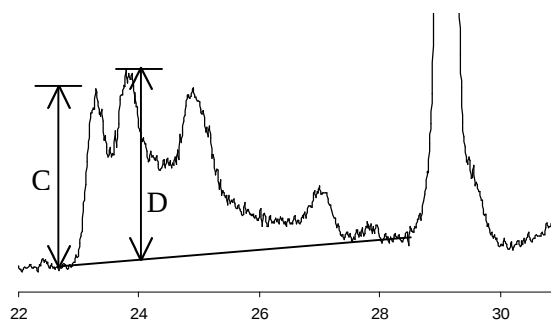
A desordem estrutural da caulinita foi determinada por DRX em amostras em pó de argila fina desferrificada, montadas em suporte de vidro após pressão suave do material sobre papel rugoso, de forma a minimizar a orientação preferencial das partículas. Foram promovidas irradiações de 10 a 50 °2θ, com intervalo de 0,02 °2θ a cada 6 segundos. Os métodos utilizados para a determinação do grau de desordem foram RANGE e WEISS (1969), STOCH (1974), HUGHES e BROWN (1979), AMIGO et al. (1987), APARÍCIO et al. (1999) e CHMIELOVÁ e WEISS (2002), representados na Figura 1 e sucintamente descritos, conforme se segue:

- a) QF (RANGE & WEISS, 1969) é a relação entre a área formada pelos picos 111 e 021 (área negritada da Fig. 1) com a área total do retângulo, cuja altura é igual à intensidade do reflexo 111 e base igual à distância entre os reflexos 111 e 021. A faixa de valores encontra-se entre 0,6 para caulinitas desordenadas e 0,26 para caulinitas ordenadas.
- b) IK (STOCH, 1974) é a relação das alturas dos picos 020 e 110 acima da linha de base. A faixa de valores é > 1.0 para caulinitas desordenadas e < 0,7 para caulinitas ordenadas.



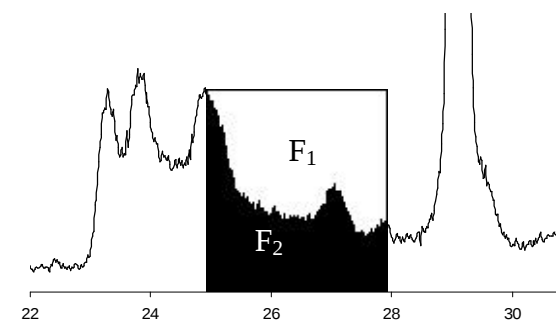
< 0,3 (Ct ordenada) e > 0,4 (Ct desordenada)

AMIGO et al. (1987)



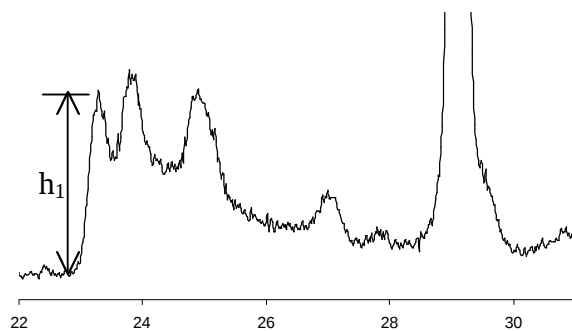
$$IK = \frac{C}{D}$$

Índice de STOCH (1974)



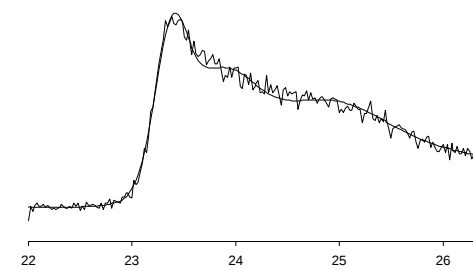
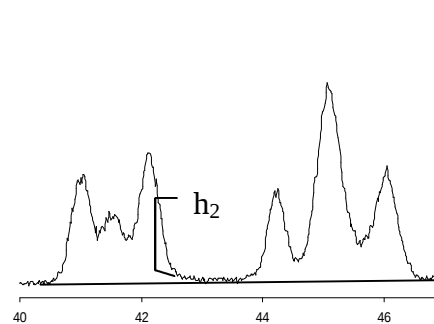
$$QF = \frac{F_2}{F_1 + F_2}$$

Índice de RANGE e WEISS (1969)



$$H \& B = \frac{1,93h_1}{h_2}$$

Índice de HUGHES e BROWN (1979)



$$WIRI = 1 - e^{-\frac{w1I(110)+w2I(111)+w3I(111)}{w4I(020)}}$$

$$AGFI = \frac{I_A + I_B}{I_c}$$

Índice de APARÍCIO et al. (1999) e
CHMIELOVÁ e WEISS (2002)

Figura 1: Índices de cristalinidade da caulinita determinados para as partículas de argila fina

- c) H&B (HUGHES & BROWN, 1979) utiliza a relação da altura do pico 020 com a altura da linha de base entre os picos 131 e 003. Este índice foi definido para caulinitas de solo, não sendo estabelecidos limites para aquelas com melhor ou pior cristalinidade. Foi obtido um valor de 83 para caulinita triclinica com alta cristalinidade da região de La Fronteira (México). As caulinitas de solo variam de 4,3 a 13,7, com média de 8,0 (HUGHES & BROWN, 1979).
- d) O índice de AMIGO et al. (1987) é o único desenvolvido para amostras orientadas, que foram obtidas a partir da deposição de partículas uma suspensão, em lâmina de vidro, com posterior secagem em ambiente isotérmico a 25°C. O índice foi definido pela largura à meia altura dos picos 001 e 002. Os valores maiores que 0,4 indicam caulinitas desordenadas, enquanto que os menores que 0,3 indicam caulinitas ordenadas.
- e) Os índices de AGFI (Aparício et al. 1999) e WIRI (Chmielová & Weiss, 2002) baseiam-se em valores de intensidade e largura a meia altura, obtidos pelo procedimento do ajuste matemático de um conjunto de picos do difratograma. Para tanto, foi utilizado o software RIETICA, refinando-se os parâmetros relacionados com ângulo 2θ , com a linha de base, a forma do pico (U, V e W) e componente de Cauchy e Gauss (γ). Para o WIRI, a variável w é definida como o inverso da largura a meia altura do pico de interesse [$w_1=1/\text{FWHM}(110)$; $w_2=1/\text{FWHM}(111)$; $w_3=1/\text{FWHM}(111)$; $w_4=1/\text{FWHM}(020)$].

2.5. Microscopia eletrônica

As análises por microscopia foram realizadas, utilizando-se microscopia eletrônica de transmissão (MET), de varredura (MEV) e de força atômica (MFA). As micrografias em microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em amostras de argila grossa e fina. Para tanto, foi disperso uma pequena quantidade de material em água deionizada, aplicando-se uma seção de 5 min em ultrassom. A secagem de algumas gotas da suspensão foi promovida sobre pequenas redes cobertas por um filme de carbono. A visualização e fotografias digitais foram realizadas em um MET JEOL JEM-200 CX, operado a 120 kv.

As amostras de caulinita da fração argila fina foram, também, analisadas em microscopia de força atômica em NONOSCOPE III® (Digital Instruments), operando em “tapping mode” e utilizando ponta de silício. As amostras foram

preparadas numa relação de 0,002g de argila e 10 mL de H₂O deionizada e dispersas em seção de ultrassom de 5 min. A secagem de uma gota dessa suspensão, depositada em lâminas de mica, foi promovida em estufa a 60°C. Anteriormente, um jato de ar de nitrogênio foi aplicado sobre o conjunto, a fim de minimizar a presença de pequenos agregados de partículas. A mica foi o material utilizado como substrato, por ser de fácil obtenção e por apresentar uma superfície plana, fundamental neste tipo de análise, além de possuir características de fácil esfoliação, que permite a obtenção rápida de uma nova superfície limpa (FERNANDES, 2000).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização mineralógica dos solos

A maioria dos horizontes dos solos apresentou predomínio marcante de argila fina, com média de 74% da fração argila total (Quadro 2). Tal fato também pode ser observado pela relação argila fina/argila grossa, cujos valores, em sua maioria, apresentaram-se superiores a 5. O predomínio de materiais mais finos nos perfis PA₂, PA₃, PA₅, PA₆, PA₈, PA₉ (exceção PA₇) e ES podem indicar diferenciação no próprio material do Barreiras, ou mesmo a neoformação de caulinitas. MABESSONE (1966) destaca a hipótese de transporte de sedimentos mal selecionados do Grupo Barreiras, por meio de correntes de turbidez (correntes de lama e areia) sob clima semi-árido. O predomínio de argila fina pode indicar, entretanto, deposição sob condição de águas mais calmas, pois foram várias as variações climáticas durante a deposição desses sedimentos. No horizonte espódico (Bsh do perfil ES), foi observado domínio absoluto da fração argila fina (100%) (Quadro 2).

A composição mineralógica da fração argila (Quadro 2) foi determinada, por meio do método de ajuste total do difratograma de raios-X, elaborado por RIETVELD (1967). Para uma maior precisão dos resultados, o refinamento foi realizado até à obtenção de um erro menor que 20 % na estimativa do padrão interno utilizado (adição de 5 ou 10% de NaCl PA MERCK). De acordo com REYNOLDS (1989), a análise quantitativa de argilas por métodos de DRX pode

ser considerada adequada, caso o erro na estimativa não ultrapasse 20 % para materiais cuja concentração seja menor que 10%.

Quadro 2: Conteúdos de argila grossa, argila fina, relação argila fina/argila grossa e composição mineralógica da fração argila total, todos em massa de argila (kg)

Clas.	Hor.	Argila ^{1/}		AGF ^{2/}	Ct ^{3/}		Gt	Hm	An	Outros ^{4/}	Rp ^{5/}
		grossa	fina	AGG	Tric.	Mon.					
		% da AGT ^{6/}					dag kg ⁻¹ argila				
PV ₁	BA	16	84	5,25	72,33	20,74	2,79	1,73	1,98	0,41	6,92
	Bt ₂	24	76	3.17	61,54	27,27	5,24	2,00	1,53	1,96	7,03
PA ₁	BA	36	64	1,78	66,98	21,58	5,73	0,00	3,72	1,98	6,92
	Bt ₃	5	95	19,00	61,72	26,06	8,53	0,00	2,44	1,24	7,09
PA ₂	BA	16	84	5,25	64,76	28,86	2,90	0,00	1,17	2,32	8,70
	Bt ₃	3	97	32,33	65,00	28,43	3,54	0,00	1,19	1,85	7,86
PA ₃	BA	19	81	4,26	70,72	21,06	0,00	0,00	2,27	5,95	7,53
	2Cxf ₂	8	92	11,50	70,92	23,49	0,00	0,00	2,85	2,74	7,22
PA ₄	BA	11	89	8,09	71,94	20,54	5,00	0,38	1,07	0,21	7,50
	Bt ₃	96	4	0,04	68,73	19,26	8,96	0,54	1,56	0,70	6,93
PV ₂	BA	8	92	11,50	70,98	21,17	2,94	1,69	1,30	1,89	7,36
	Bt ₂	87	13	0,15	67,02	23,65	4,68	2,08	1,83	0,73	6,89
ES	Bhs ₁	0	100	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	2Cx ₂	10	90	9,00	63,15	26,32	6,15	0,00	1,63	2,75	7,06
PA ₅	Bt ₁	16	84	5,25	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Bt ₃	6	94	15,67	74,66	20,25	1,45	0,00	2,17	1,48	6,70
PA ₆	Bt ₂	15	85	5,67	70,64	24,99	0,46	0,05	1,69	2,17	7,61
PA ₇	Bt ₂	61	39	0,64	70,57	23,56	2,21	0,00	1,78	1,88	7,28
PA ₈	Bt ₂	11	89	8,09	68,22	22,88	5,39	0,00	1,35	2,17	7,00
PA ₉	Bt ₂	35	65	1,86	71,69	21,92	2,54	0,18	1,93	1,74	7,54
LA ₁	Bw ₂	12	88	7,33	72,62	22,07	0,12	0,00	1,89	3,31	8,30

^{1/} Argila grossa = entre 2 e 0,2 μm ; argila fina = menor que 0,2 μm ; ^{2/} AGF = argila fina e AGG = argila grossa; ^{3/} Ct tric. = caulinita triclinica e Ct mon. = caulinita monoclinica; ^{4/} Outros = rutilo e quartzo, onde predomina este último; nd = não determinado; ^{5/} Rp = índice de qualidade do ajuste do espectro de DRX por Rietveld; ^{6/} AGT = argila total.

Durante o refinamento observou-se grande dificuldade no ajuste dos picos referentes às bandas 02,11 e 13, que representam as imperfeições dos cristais de caulinitas (DIXON, 1989). WEIDLER et al. (1998), trabalhando com amostras de TFSA de um solo ferralítico do Sul de Mali, optaram pela exclusão de parte do espectro para melhorar o refinamento da caulinita. Esses autores descrevem que a exclusão da faixa menor que $14^\circ 2\theta$ ($\text{CuK}\alpha$), em que a largura assimétrica do pico indicaria desordem estrutural, impossibilita uma descrição matemática detalhada. BONETTO et al. (2003), estudando a aplicação do método de Rietveld na quantificação de minerais com desordem estrutural, descrevem que a exclusão da faixa do espectro referente às bandas 02,11 não conduz a resultados inexatos, sendo semelhante àqueles cujo

refinamento é realizado com o espectro completo. Contudo, destaca-se que ambos os trabalhos foram realizados com amostras de caulinitas, cujos picos 020, $1\bar{1}\bar{1}$, $1\bar{1}1$, 021 e $0\bar{2}1$ apresentam-se bem distintos, caracterizando baixa presença de imperfeições cristalográficas, aspecto que não é observado nas amostras do presente estudo.

A presença de imperfeições nos minerais é considerada como um dos principais fatores, que dificultam sua análise quantitativa, sendo provavelmente, responsável pelo baixo número de publicações da aplicação do método de Rietveld em amostras de solo (WEIDLER et al., 1998). De acordo com BISH (1993) e REYNOLDS (1989), o método de Rietveld não pode ser, rigorosamente, utilizado com amostras que apresentam materiais de baixa cristalinidade e com imperfeições cristalinas, ou seja, com espectro que possui difração do tipo não-Bragg. Portanto, somente valores inteiros de h, k e l são permitidos.

Por se tratar de materiais naturais, as amostras de solo podem possuir uma grande amplitude de ordem/desordem estrutural de seus minerais. PLANÇON e TCHOUBAR (1977) descrevem a existência de vários tipos de empilhamento em caulinitas desordenadas e, então, a existência da sequência da dickita (mineral monoclinico do grupo 1:1); ou seja, como a sequência da caulinita ordenada é BBBB (BAILEY, 1963), na desordenada será BCBC. Neste sentido, BRINDLEY et al. (1986) sugerem, baseando-se em análises de ressonância paramagnéticas, espectroscopia de infravermelho e DRX, a existência de uma série contínua entre caulinitas de alta cristalinidade e dickita, resultante do aumento de imperfeições estruturais.

No presente estudo, o ajuste foi inicialmente realizado, considerando-se a presença da caulinita triclinica. Os resultados dos índices R e a estimativa do padrão interno obtidos foram insatisfatórios (dados não apresentados). Dessa forma, e baseando-se na descrição da possibilidade de presença conjunta de caulinita triclinica e caulinita com caráter monoclinico (PLANÇON & TCHOUBAR, 1977; BRINDLEY et al., 1986; PLANÇON et al., 1989), optou-se pela incorporação, no modelo, da caulinita monoclinica como fase adicional. Foram verificados melhores ajustes, obtendo-se valores de R_p menores que 9 e, em alguns casos, erro na estimativa do padrão de 1% (base de peso) (Quadro 2, Fig. 1).

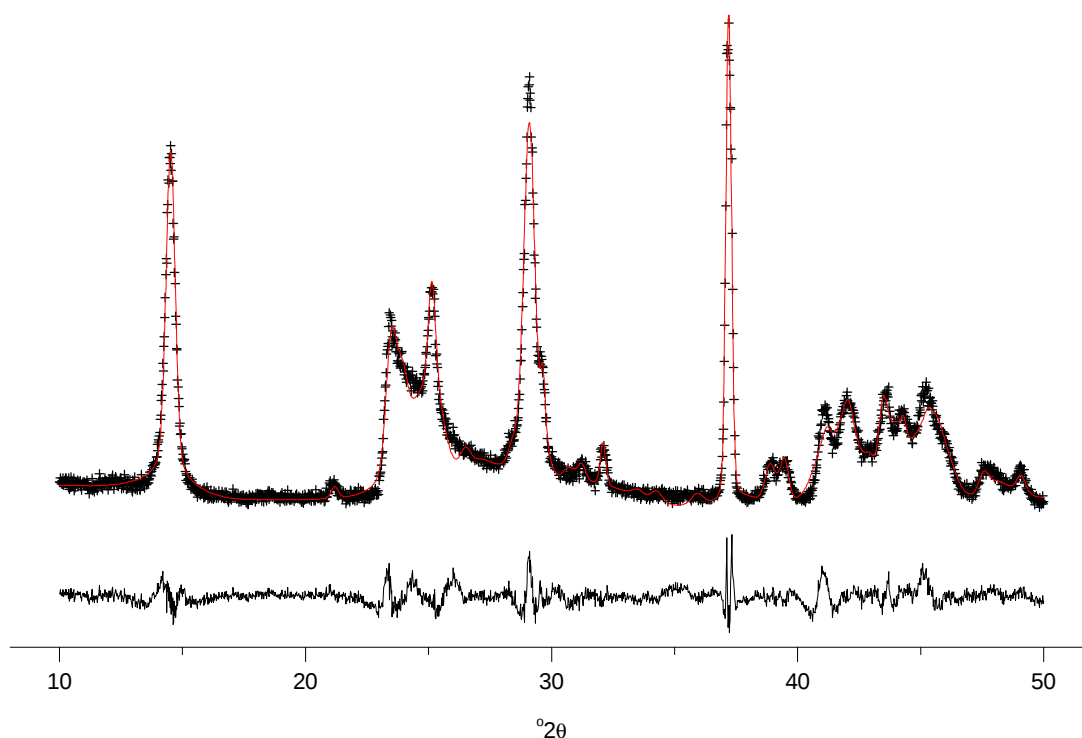


Figura 1: Espectro de DRX (cruzes), curva ajustada pelo refinamento Rietveld (linha vermelha) e diferença entre o perfil calculado e o observado (linha preta contínua situada abaixo do gráfico) da fração argila do perfil PV₁, horizonte BA.

A qualidade do ajuste também foi verificada, estimando a relação entre os teores de goethita e hematita determinados por Rietveld e utilizando, conjuntamente, técnicas de espectroscopia de reflectância difusa (ERD) e extração por ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), considerado aqui como padrão. A ERD foi utilizada para obtenção da relação $Gt/(Gt+Hm)$ e a extração por DCB, o teor de óxidos de ferro livre. A remoção do teor de Fe obtido por oxalato, não foi necessária, uma vez que os valores de Fe_{OX}/Fe_{DCB} são muito baixos, confirmando os resultados obtidos por FERNANDES (2000), MELO et al. (2001) e MOREAU (2001).

As correlações $Gt_{Rietveld}/Gt_{(ERD+DCB)}$ e $Hm_{Rietveld}/Hm_{(ERD+DCB)}$ obtidas foram significativas ao nível de $p < 0,01$ (Fig. 2), refletindo boa estimativa dos teores desses minerais pela técnica de Rietveld. Contudo, o valor de 1,47 do intercepto da curva para Gt sugere subestimativa de seus teores quando determinados por Rietveld, principalmente para amostras com baixo conteúdo deste mineral. Este fato pode ser função da menor sensibilidade do DRX em detectar óxidos de ferro, em amostras de argila, do que o procedimento de dissolução química.

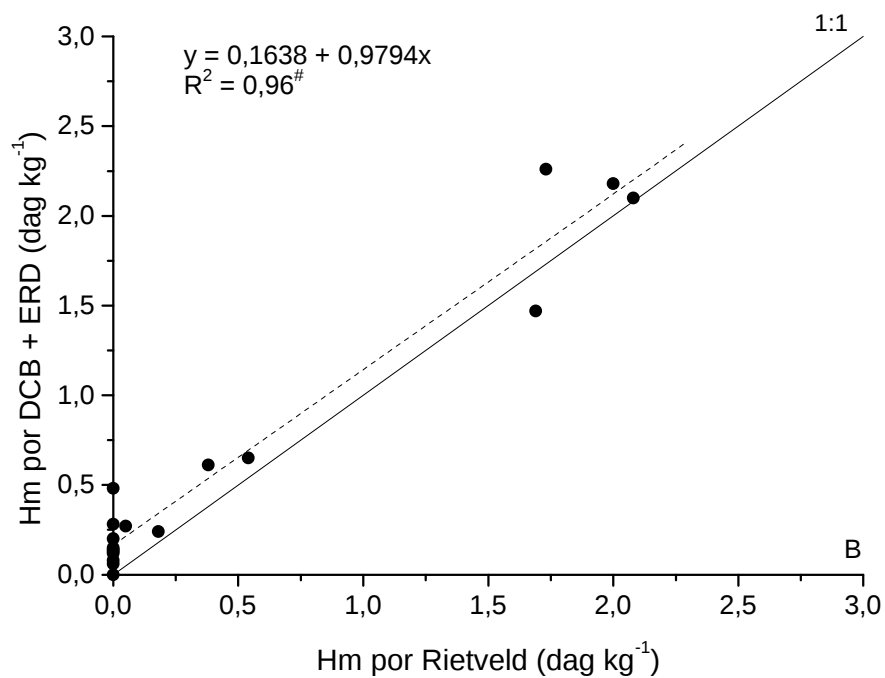
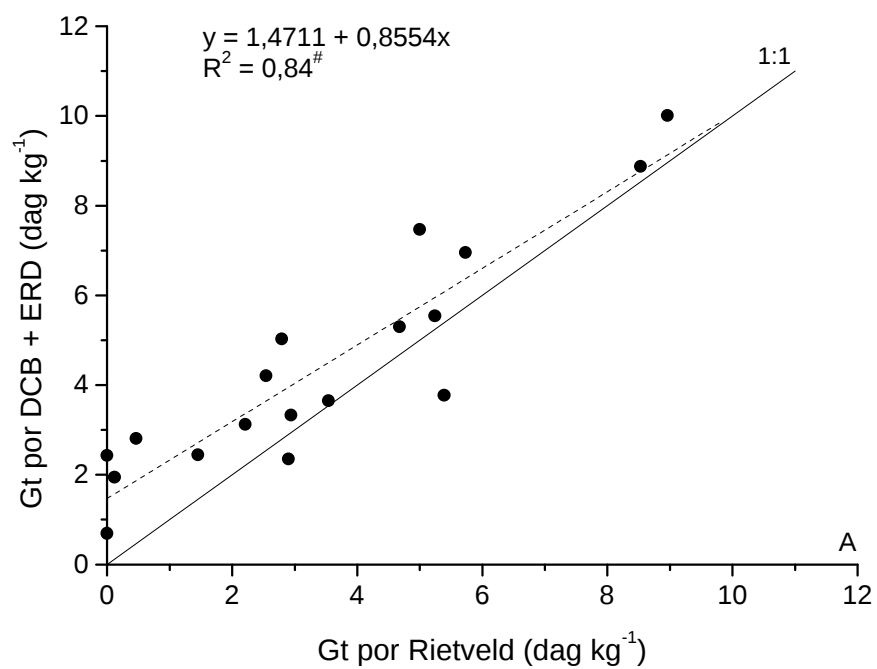


Figura 2: Relação entre os teores de óxidos de ferro obtidos por DRX e análise conjunta de ERD e DCB em amostras de argila. A linha descontinua representa a curva de ajuste linear, e a contínua, a relação 1:1.

A coexistência das caulinitas monoclinicas e triclinicas nos solos estudados pode estar relacionada com ambiente poligenético distinto, com alta variação no teor de Fe livre. Supõe-se que as triclinicas estariam sendo formadas atualmente, em sítios com baixo teor de Fe, o que conduziria a uma melhor organização estrutural. Por outro lado, as monoclinicas seriam pretéritas, formadas em ambientes mais ricos em Fe, o que favoreceria maior conteúdo de Fe na estrutura das caulinitas e, conseqüentemente, maior grau de desordem estrutural (caráter monoclinico). Esses ambientes estão relacionados a regiões de formação dos sedimentos proto-Barreiras como, por exemplo, a formação Serra dos Martins em Pernambuco (BRASIL, 1972).

A mineralogia da fração argila das amostras consistiu de caulinitas, goethitas, hematitas e anatásio. Rutilo e quartzo ocorrem em pequena quantidade e este último, provavelmente, como impureza do processo de separação por sedimentação. A gibbsita (teor de $1,27 \text{ dag kg}^{-1}$ de argila) foi identificada no Latossolo da região de Manaus. Tal fato condiz com as condições de alto intemperismo da região, cujo processo de dessilificação apresenta-se intenso.

De acordo com resultados obtidos por Rietveld, a caulinita é o mineral predominante nesses solos, perfazendo de 88 a 96 % da fração argila. Isto sugere que o comportamento físico-químico dos solos da região dos Tabuleiros Costeiros é controlado por este mineral, principalmente no que se refere à fração mais fina ($< 0,2 \mu\text{m}$). De forma geral, a goethita é o segundo mineral predominante, independentemente da cor do solo, seguindo-se o anatásio e a hematita.

3.2. Dimensão média do cristalito (DMC), imperfeições dos cristais ($\overline{O\langle e^2 \rangle}$), superfície específica e fractalidade de caulinitas menores que $0,2 \mu\text{m}$

3.2.1. Ajuste da constante K da equação de Scherrer

Um dos modelos mais utilizados para a determinação da dimensão média do cristalito (DMC) é o de Scherrer, desenvolvido em 1918 e descrito pela seguinte equação (KLUG & ALEXANDER, 1974):

$$DMC = \frac{Kl}{b \cos q},$$

em que, λ é o comprimento de onda dos raios-X utilizados; K, a constante Scherrer (relacionada com à forma do cristal); e β , a largura a meia altura em graus 2θ , expressa em radianos.

Uma grande limitação a seu uso é a suposição de que todas as partículas apresentam a mesma espessura (MYSTKOWSKI et al., 2000). Em sistemas naturais, os minerais apresentam diferentes padrões de distribuição (DRITS et al., 1997 e 1998; EBERL et al., 1998), o que não a torna aplicável diretamente. DRITS et al. (1997) descrevem, ainda, que o valor de 0,89 ou 1,00 para a constante K é outro fator, que resulta na obtenção de resultados discrepantes entre os resultados obtidos pela equação de Scherrer e microscopia eletrônica de transmissão.

O uso de valores de K diferentes daqueles propostos por SCHERRER (1918) vem sendo discutido desde Warren (1941), citado por KLUG e ALEXANDER (1974). O autor descreveu que além da forma, as imperfeições dos cristais interferem no valor real de K, sendo encontrado um novo valor de 1,86. Em seguida, outros autores (GUÉRIN & ALVAREZ, 1995; STANJEK, 1991) descrevem valores também distintos daqueles originalmente propostos. KLUG e ALEXANDER (1974) citam valores na ordem de 1,91, para minerais na forma de discos e 2,16 para forma cilíndrica, ambos determinados em minerais com imperfeições na direção do eixo cristalográfico “c”. CROSA et al. (1999) descrevem que um apropriado valor de K deve ser adotado, caso se pretenda determinar o “verdadeiro” DMC.

No presente trabalho, o valor de K considerado como apropriado foi aquele obtido por meio do ajuste dos mínimos quadrados, utilizando-se o real valor de DMC do plano (001) das caulinitas dos solos estudados, obtido a partir de cortes transversais de partículas, previamente, impregnadas com resina, bem como aqueles obtidos por meio de modelos matemáticos, propostos por HENKE et al. (1978) e KEIJSER et al. (1983). Foram utilizadas amostras preparadas de forma orientada e não orientada (Quadro 3).

Quadro 3: Valores de K de diferentes modelos matemáticos de determinação da dimensão média da partículas (DMC), para as funções de descrição de forma de pico pseudo-Voigt e Pearson VII

Preparo da amostra	K (KEIJSER et al., 1983)		K (HENKE et al., 1978)		K (HENKE et al., 1978)*	
	p-Voigt	Pearson VII	p-Voigt	Pearson VII	p-Voigt	Pearson VII
Não orientada	1,30	0,56	1,01	0,99	1,65	1,35
Orientada	1,27	0,86	0,91	0,88	1,53	1,30

(*) uso de β no lugar da LMA para a determinação do DMC.

O valor de K variou de acordo com os modelos matemáticos e as funções pseudo-Voigt e Pearson VII utilizadas, com máximo de 1,65 e mínimo de 0,56. As maiores diferenças foram obtidas entre as funções de descrição de forma de pico, demonstrando a importância da correta determinação da largura a meia altura e γ (componente Gauss-Cauchy) na determinação do DMC das caulinitas. A variação entre os modelos deve-se, provavelmente, à diferença no procedimento de deconvolução das componentes de Gauss e de Cauchy da LMA, propostos por HENKE et al. (1978) e KEIJSER et al (1983), uma vez que estão relacionadas às imperfeições dos cristais e à dimensão das partículas. Pequenas variações também foram observadas entre os métodos de preparo das amostras para a difratometria de raios-X (orientada e não orientada). Os resultados obtidos sugerem que esses fatores, além da forma, das imperfeições e da distribuição das partículas, interferem no valor da constante K de Scherrer. Além disto, os valores gerados pela aplicação do modelo de HENKE et al. (1978) e sua modificação, sugerem que a escolha da largura integral (β) ou LMA para uso na equação de Scherrer conduz a diferentes valores K.

3.2.2. Escolha do modelo matemático para determinação do DMC

A literatura está repleta de modelos matemáticos teóricos, que são utilizados com a finalidade de determinar a dimensão média de partículas coloidais (DMC) de um desejado plano. Para tal, são utilizados picos específicos dos espectros de difratometria de raios-X e realizada sua deconvolução, ou seja, a largura total do pico é separada nos efeitos instrumentais, de tamanho de partícula e imperfeições internas dos cristais ($\sqrt{\langle e^2 \rangle}$). De acordo com KLUG e ALEXANDER (1974), esta operação é

fundamental para um correto cálculo dos parâmetros necessários à determinação do DMC e das $\sqrt{\langle e^2 \rangle}$. Dois procedimentos matemáticos são mais utilizados para dados de DRX, são eles: os métodos iterativos e as transformadas de Fourier.

Por ser de compreensão mais fácil, optou-se pelos modelos matemáticos propostos por WILLIAMSON e HALL (1953), HENKE et al. (1978) e KEIJSER et al. (1983), que utilizam procedimentos iterativos para determinação do DMC e imperfeições dos cristais de caulinita no plano (001).

Os valores de DMC para o plano (001), calculados para a mesma amostra de caulinita, apresentaram ampla variação. Este resultado sugere que a determinação da dimensão dos cristais é, altamente, dependente do modelo matemático utilizado, como também da função que descreveu a forma do pico (pseudo-Voigt, Pearson VII, Gauss ou Cauchy). O tipo de preparo das amostras para DRX também foi outra variável, que interferiu nos valores de DMC, uma vez que a orientação das partículas conduziu a melhores correlações, tanto entre os modelos quanto entre as funções (Quadro 4). Possivelmente, tal fato deve-se a uma melhor definição do pico referente ao plano (001), quando as partículas estão orientadas, minimizando os “ruídos” que são comuns nos espectros de DRX. Conseqüentemente, o procedimento de deconvolução passa a ser mais exato, com melhor estimativa dos valores de DMC.

A obtenção de valores distintos de DMC, por meio de diferentes modelos matemáticos, também foi reportada por outros autores (AMIGO et al., 1994; UNGÁR et al., 1998; INAMI et al., 1999; HART et al. 2002). HART et al. (2002), estudando caulinitas de solos australianos, verificaram que a equação de Scherrer, aplicada de forma direta (sem eliminação do efeito das imperfeições dos cristais) estima em, aproximadamente, duas vezes o valor obtido por meio do modelo proposto por WARREN e AVERBACH (1950). De acordo com CROSA et al. (1999), os valores de DMC determinados por meio de modelos matemáticos muitas vezes são irrealistas, podendo somente ser utilizados de forma relativa. Dessa forma, comparações com resultados disponíveis na literatura e seu uso para aplicações de outros modelos empíricos e determinação de outras propriedades das partículas como, por exemplo, a superfície específica, geram resultados insatisfatórios.

Quadro 4: Coeficientes de correlações entre os modelos e funções de descrição de forma de pico de DRX, para amostras não orientadas e orientadas de caulinita dos solos estudados

Modelo	Função	Keijser ^{1/}		Henke ^{2/}		Henke ^{3/}		W & H ^{4/}	
		p-Voigt	Pear. VII	p-Voigt	Pear. VII	p-Voigt	Pear. VII	Gauss	Cauchy
Amostras não orientadas									
Keijser ¹	p-Voigt	1,00							
	Pear. VII	0,88[#]	1,00						
Henke ²	p-Voigt	-0,10	-0,53*	1,00					
	Pear. VII	-0,08	-0,52*	1,00	1,00				
Henke ³	p-Voigt	0,39	-0,08	0,87[#]	0,88[#]	1,00			
	Pear. VII	0,52*	0,06	0,75[#]	0,77[#]	0,97[#]	1,00		
W & H ⁴	p-Voigt	-0,11	-0,51*	0,95[#]	0,95[#]	0,82[#]	0,71[#]	1,00	
	Pear. VII	-0,09	-0,36	0,67[#]	0,67[#]	0,58**	0,52*	0,87[#]	1,00
Amostras orientadas									
Keijser ¹	p-Voigt	1,00							
	Pear. VII	0,84[#]	1,00						
Henke ²	p-Voigt	0,87[#]	0,49*	1,00					
	Pear. VII	0,89[#]	0,52*	1,00[#]	1,00				
Henke ³	p-Voigt	0,94[#]	0,62**	0,99[#]	0,99[#]	1,00			
	Pear. VII	0,98[#]	0,72[#]	0,96[#]	0,97[#]	0,99[#]	1,00		
W & H ⁴	p-Voigt	0,79[#]	0,37	0,97[#]	0,97[#]	0,94[#]	0,90[#]	1,00	
	Pear. VII	0,61**	0,19	0,83[#]	0,82[#]	0,78[#]	0,73[#]	0,93[#]	1,00

^{1/} KEIJSER et al. (1983); ^{2/} HENKE et al. (1978); ^{3/} HENKE et al. (1978), usando de β no lugar da LMA para a determinação do DMC; ^{4/} WILLIAMSON & HALL (1953); *, ** e #, significativos a 5, 1 e 0,1%.

Com a finalidade de identificar o modelo, que proporcione a estimativa mais próxima da “verdadeira” dimensão do plano (001) das caulinitas, todos os valores calculados de DMC foram relacionados aos resultados obtidos pelo procedimento, aqui considerado como padrão, de medição direta em micrografias de caulinitas impregnadas com resina. As relações constam nas Figuras 3 e 4, para amostras preparadas de forma não orientada e orientada, respectivamente.

Em geral, percebe-se que a estimativa da quase totalidade dos modelos estudados, independentemente da função de forma de pico e preparo da amostra, não estimaram coerentemente a dimensão média das partículas de caulinitas para o plano (001). O modelo proposto por WILLIAMSON e HALL (1953) gerou os piores resultados, havendo superestimativa ou subestimativa dos valores de DMC para as funções Cauchy e Gauss, respectivamente. Tal fato deve-se, provavelmente, a um comportamento intermediário (Gauss-Cauchy) do pico analisado. Essas tendências não foram observadas para os demais modelos, por utilizarem funções pseudo-Voigt ou Pearson VII que são combinações lineares da Cauchy e Gauss (McCUSKER et al., 1999).

Para as amostras não orientadas, não foram verificadas correlações entre os valores de DMC_{001} calculado pelos modelos e aqueles obtidos por MET, com exceção do caso (a) na Figura 3. A orientação das partículas no eixo “c” conduziu a uma definição mais exata do pico e uma melhora em sua deconvolução, conforme já mencionado, que, conseqüentemente, aumentou a exatidão da determinação da DMC_{001} pelos modelos matemáticos utilizados. Essa melhora na estimativa da DMC_{001} pode ser visualizada pelo aumento das correlações e pela maior aproximação da linha de ajuste das regressões lineares (linha pontilhada) para com aquela que representa a relação ideal 1:1 (linha contínua) (Fig. 4).

Os resultados e a análise estatística empregada demonstraram que a estimativa mais próxima da “verdadeira” DMC_{001} das caulinitas pode ser obtida, aplicando-se o modelo proposto por KEIJSER et al. (1983) e a função de descrição de forma de pico Pearson VII. Tais resultados não corroboram, entretanto, com McCUSKER et al. (1999) que descrevem que a função Pearson VII não apresenta base física suficiente para dar informação de microestruturas, mais especificamente, tamanho e imperfeições dos cristais.

3.2.3. Características cristalográficas

Algumas características cristalográficas das caulinitas finas foram determinadas para a maioria dos horizontes selecionados dos solos estudados (Quadro 5). A determinação do espaçamento entre camadas na direção do eixo cristalográfico “c” (d_{001}) foi realizada, utilizando-se um padrão interno (NaCl PA MERCK) e o software RIETICA, com ajuste para o zero $^{\circ}2\theta$, para amostras orientadas. A orientação das partículas de caulinitas foi utilizada, pelas mesmas razões descritas anteriormente. A acurácia da determinação foi avaliada pelo valor d_{001} do padrão, igual a 0,7147 nm, que se mostrou praticamente idêntico ao descrito por HART et al. (2002), de 0,7148 nm.

Os valores de d_{001} para as amostras de caulinitas variaram de 0,7117 a 0,7138 nm (Quadro 5), demonstrando estreito espaçamento interplanar. Para os perfis em que foram analisados os horizontes BA e B₃, também não foram observadas variações significativas, demonstrando alta homogeneidade do mineral em profundidade. Grandes alterações em seus valores poderiam significar presença de interestratificados (SINGH & GILKES, 1992) ou mesmo

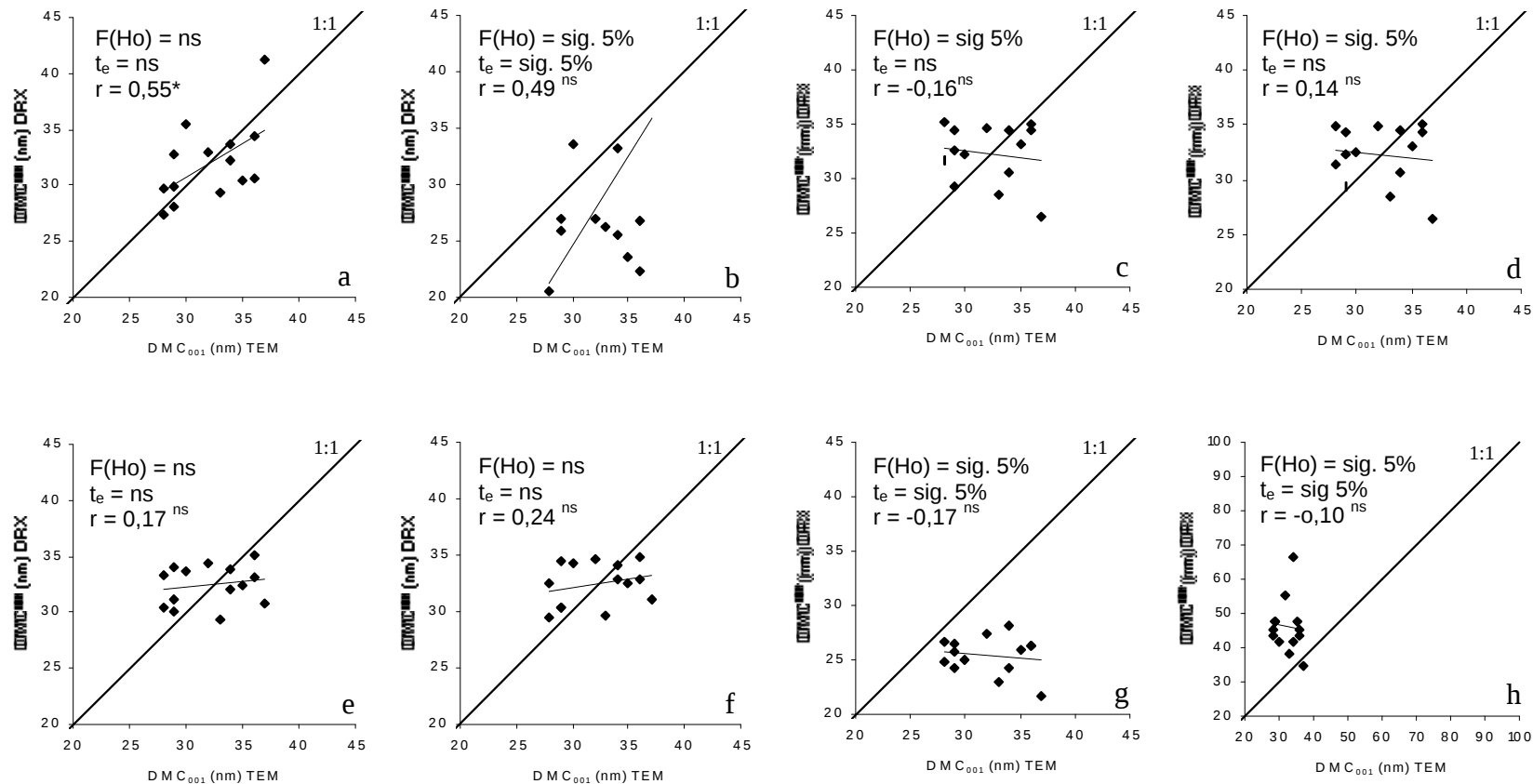


Figura 3: Relação entre os valores de dimensão média do cristalito obtidos por diferentes modelos matemáticos e diferentes formas de descrição de pico utilizando-se espectros de DRX de amostras não orientadas, e aqueles obtidos por medição direta em micrografias de microscopia eletrônica de transmissão. (a) = Keijser/pseudo-Voigt; (b) = Keijser/Pearson VII; (c) = Henke/pseudo-Voigt; (d) = Henke/Pearson VII; (e) = Henke(β)/pseudo-Voigt; (f) = Henke(β)/Pearson VII; (g) = W&H/Gauss; (h) = W&H/Cauchy. * e **, significativos a 5 e 1%.

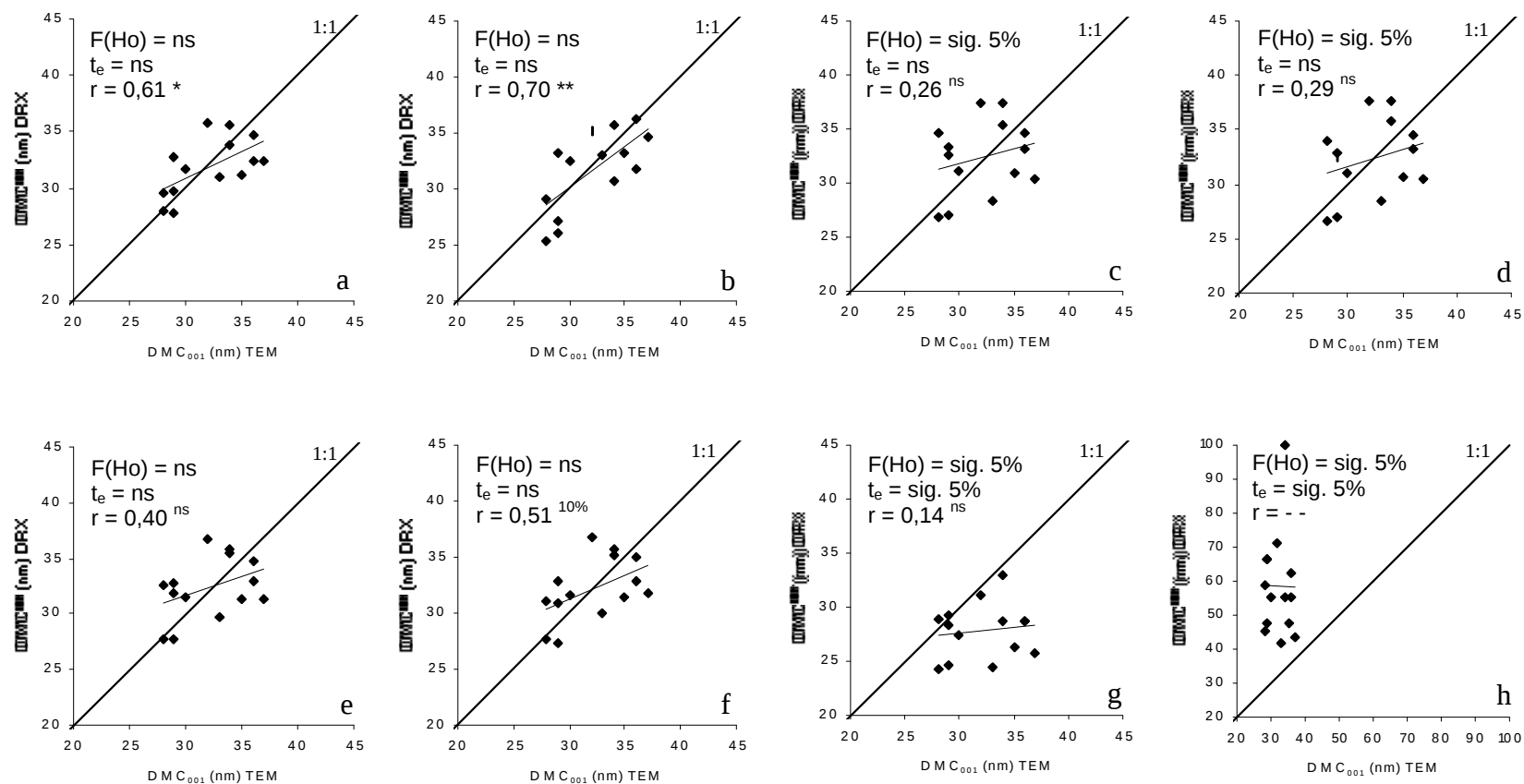


Figura 4: Relação entre os valores de dimensão média do cristalito obtidos por diferentes modelos matemáticos e diferentes formas de descrição de pico utilizando-se espectros de DRX de amostras orientadas, e aqueles obtidos por determinação direta em micrografias de microscopia eletrônica de transmissão. (a) = Keijser/pseudo-Voigt; (b) = Keijser/Pearson VII; (c) = Henke/pseudo-Voigt; (d) = Henke/Pearson VII; (e) = Henke(β)/pseudo-Voigt; (f) = Henke(β)/Pearson VII; (g) = W&H/Gauss; (h) = W&H/Cauchy. * e **, significativos a 5 e 1%.

presença de Fe estrutural (HART et al., 2002; MELO et al., 2002), o que, possivelmente, não ocorre com as caulinitas dos solos estudados, sejam daqueles derivados dos sedimentos do Grupo Barreiras como também daqueles derivados de materiais do Pré-Cambriano. Contudo, a presença de Fe na estrutura dos solos derivados dos sedimentos do Grupo Barreiras (material de origem de parte dos solos estudados) foi descrita por MELO et al. (2002) que identificaram valores de d_{001} e Fe estrutural de 0,717 a 0,720 nm e 20,7 g kg⁻¹, respectivamente.

HART et al. (2002) descreveram a possibilidade de o Fe estrutural promover um melhor ajuste das camadas octaédricas e tetraédricas, o que poderia explicar os baixos resultados obtidos de d_{001} e $\sqrt{\langle e^2 \rangle}$ (índice de imperfeição do cristal) para o plano (00l). Dessa forma, as imperfeições internas ocorreriam, predominantemente, nos eixos cristalográficos “a” e “b”, que resultariam nas alterações dos espectros de DRX, anteriormente, descritas. Os autores descrevem, ainda, que as imperfeições parecem não estar, sistematicamente, relacionadas à DMC ou ao conteúdo de Fe na estrutura.

Os valores “verdadeiros” (obtidos por MET) de DMC para o plano (001) variaram de, aproximadamente, 25 a 40 nm (Quadro 5), não sendo observada nenhuma relação com as classes de solos, horizontes pedogenéticos ou posição topográfica. Esses resultados foram superiores aos encontrados por MELO et al. (2001) e MELO et al. (2002) e semelhantes àqueles obtidos por FERNANDES (2000) para solos brasileiros.

Os valores de superfície específica (SE_{BET-N_2}) apresentaram baixa amplitude, com média de aproximadamente 41 m² g⁻¹. Seus valores estão de acordo com aqueles descritos por MESQUITA FILHO e TORRENT (1993) e FERNANDES (2000), estimados por DRX ou por BET-N₂, para solos brasileiros.

Os valores da dimensão fractal (Ds) variaram de 2,40 a 2,57, o que concorda com a magnitude dos dados normalmente observada, pelo mesmo procedimento de cálculo, descritos por (GALÁN et al., 1998; APARÍCIO et al., 2004). Foi observada significativa correlação entre seus valores e aqueles de DMC₀₀₁ ($r = -0,77^{10\%}$), d_{001} ($r = -0,84^{5\%}$) e NMC ($r = 1,00^{0,1\%}$), sugerindo que a dimensão fractal pode ser utilizada como parâmetro numérico, para representar características cristalográficas da caulinita.

Quadro 5: Características cristalográficas das caulinitas

Clas.	Hor.	d_{001}	DMC ₀₀₁ (MET)			$\sqrt{\langle e^2 \rangle}$	SE _{BET-N₂}	Ds	NMC médio
			Máx.	Mín.	Média				
		Å	nm				m ² g ⁻¹		
PV ₁	BA	0,7133	67	16	36	0,008	40	2,49	50
	Bt ₃	nd	74	16	37	0,008	nd	nd	nd
PA ₁	BA	0,7138	65	14	28	0,010	45	nd	39
	Bt ₃	0,7133	90	16	36	0,008	39	2,51	50
PA ₂	BA	0,7135	nd	nd	nd	nd	43	2,48	nd
	Bt ₃	0,7125	nd	nd	nd	nd	38	2,54	nd
PA ₃	BA	0,7135	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	2Cxf ₂	0,7117	90	16	42	0,008	nd	nd	59
PA ₄	BA	0,7147	82	15	35	0,008	37	2,40	48
	Bt ₂	0,7135	55	22	33	0,010	43	2,49	nd
PV ₂	BA	0,7135	63	14	34	0,008	37	2,51	49
	Bt ₃	0,7119	64	12	33	0,010	40	2,57	46
ES	Bhs ₁	0,7134	nd	nd	nd	0,005	nd	nd	nd
	2Cx ₂	0,7120	59	16	34	0,007	48	2,54	48
PA ₅	Bt ₁	0,7131	59	14	28	0,007	40	nd	39
	Bt ₃	0,7132	54	11	29	0,008	40	nd	41
PA ₆	Bt ₂	0,7132	nd	nd	nd	0,008	36	2,51	nd
PA ₇	Bt ₂	0,7137	nd	nd	nd	0,008	47	nd	nd
PA ₈	Bt ₂	0,7135	58	13	29	0,006	40	nd	41
PA ₉	Bt ₂	0,7134	54	13	29	0,009	43	nd	41
LA ₁	Bw ₂	0,7,136	61	12	28	0,005	35	nd	39

nd = não determinado; DMC₀₀₁ determinado por TEM; $\sqrt{\langle e^2 \rangle}$ determinado pelo modelo proposto por KEIJSER et al. (1983) com a função Pearson VII e amostra orientada; Ds = dimensão fractal segundo equação proposta por AVNIR e JARONIEC (1989); NMC = número médio de camadas (NMC = DMC₀₀₁/d₀₀₁).

3.3. Grau de desordem estrutural da fração menor que 0,2 µm

A determinação dos defeitos estruturais em caulinitas através de DRX tem sido objeto de estudo de vários autores (HINCKLEY, 1963; PLANÇON & TCHOUBAR, 1977; HUGHES & BROWN, 1979; PLANÇON & ZACHARIE, 1990; APARÍCIO et al., 1999). Para tal, utilizam-se mudanças do espectro, como, por exemplo, a posição e relação entre intensidades de picos específicos. No presente estudo foram utilizados apenas a fração menor que 0,2 µm para a determinação dos índices de cristalinidade e valor ϕ (Quadro 6). Dentre estes, o WIRI e AGFI foram determinados ajustando-se uma curva ao espectro observado pelo método de Rietveld.

Em geral, os valores de todos os índices determinados sugerem a presença dominante de caulinitas com moderado grau de desordem estrutural, o que é demonstrado também pela baixa clareza da separação dos picos relacionados às bandas 02,11 (Figura 5a). Seus valores estão coerentes com

aqueles observados por KER (1995), FERNANDES (2000) e MELO et al. (2002) para caulinitas de Latossolos e solos afins do Brasil, assim como por HUGHES e BROWN (1979) para regiões tropicais úmidas ($7,8 \pm 2,0$). Foram superiores, entretanto, aos determinados por SINGH e GILKES (1992) para solos Australianos. Todos esses autores utilizaram o índice HB, especificamente definido para solos tropicais (HUGHES & BROWN, 1979).

Quadro 6: Índice de cristalinidade das caulinitas menor que $0,2 \mu\text{m}$, determinado por vários métodos

Amostra	Hor.	IK	Qf	HB	WIRI	AGFI	ϕ
Padrao (Ct – Georgia)		0,92	0,49	60,31	-	-	0,942
PV ₁	BA	1,50	0,68	9,86	0,76	1,36	0,608
	Bt ₃	1,29	0,72	12,79	0,82	1,90	0,662
PA ₁	BA	1,34	0,63	11,25	0,72	1,37	0,704
	Bt ₃	1,32	0,70	11,17	0,73	1,49	0,767
PA ₂	BA	1,26	0,70	10,25	0,74	1,52	0,626
	Bt ₃	1,29	0,66	11,06	0,74	1,36	0,717
PA ₃	BA	1,34	0,70	9,58	0,73	1,37	0,756
	2Cxf ₂	1,26	0,69	9,65	0,72	1,30	0,812
PA ₄	BA	1,35	0,64	12,80	0,74	1,30	0,718
	Bt ₂	1,36	0,61	11,27	0,80	1,45	0,729
PV ₂	BA	1,33	0,67	11,32	0,74	1,28	0,752
	Bt ₃	1,31	0,65	10,58	0,75	1,30	0,703
ES	Bhs ₁	1,51	0,67	8,59	0,72	1,33	0,667
	2Cx ₂	1,26	0,69	nd	0,73	1,25	0,901
PA ₅	Bt ₁	1,33	0,63	14,48	0,73	1,16	0,482
	Bt ₃	1,24	0,64	13,03	0,78	1,90	0,479
PA ₆	Bt ₂	1,48	0,68	10,44	0,72	1,19	0,708
PA ₇	Bt ₂	1,45	0,67	10,94	0,73	1,28	0,685
PA ₈	Bt ₂	1,34	0,62	14,48	0,78	1,90	0,672
PA ₉	Bt ₂	1,43	0,67	17,11	0,78	1,90	0,683
LA ₁	Bw ₂	1,21	0,62	18,82	0,81	1,90	0,528

IK = índice de Stoch; Qf = ind. de Range e Weiss; HB = ind. de Hughes e Brown; WIRI = ind. de relação de intensidade ponderada; AGFI = ind. de Aparicio-Galán-Ferrell; ϕ = distância, em $^{\circ}2\theta$, entre os picos 131 e 131; nd = não determinado.

O índice $\sqrt{\langle e^2 \rangle}$ foi determinado por meio de procedimentos matemáticos de decomposição da largura do pico (001) e representa as imperfeições do cristal neste plano. Esta não apresentou correlação significativa com nenhum dos demais índices de desordem estrutural, publicados na literatura científica (Quadro 7). Provavelmente, estas baixas correlações são devidas ao fato de o $\sqrt{\langle e^2 \rangle}$ representar as imperfeições de um plano específico (plano 001) e os demais índices concentrarem-se nos picos referentes às bandas 02, 11 e 13. Outro fator é a baixa amplitude dos valores dos índices das amostras utilizadas, em que praticamente foram observadas caulinitas com moderado

grau de desordem estrutural. Contudo, uma tendência à correlação foi observada entre os valores de $\sqrt{\langle e^2 \rangle}$ e WIRI ($r = 0,36^{10\%}$), sugerindo que este se comporta como um índice mais representativo das imperfeições da caulinita. De acordo com CHMIELOVÁ e WEISS (2002), o WIRI mostra-se como um excelente índice de determinação da cristalinidade de caulinita e independe de interferências, tais como a sobreposição de picos de outros minerais.

Quadro 7: Correlações entre os diferentes índices de cristalinidade determinados

	IK	Qf	HB	WIRI	AGFI	$\sqrt{\langle e^2 \rangle}$	DMC ₀₀₁	ϕ
IK	1,00							
Qf	0,14	1,00						
HB	-0,42	-0,44*	1,00					
WIRI	-0,41	-0,24	0,61**	1,00				
AGFI	-0,44*	-0,11	0,68[#]	0,82[#]	1,00			
$\sqrt{\langle e^2 \rangle}$	0,07	0,15	0,07	0,36^{10%}	0,00	1,00		
DMC ₀₀₁	0,18	0,44*	-0,09	0,17	-0,03	0,66[#]	1,00	
ϕ	0,17	0,36	-0,50*	-0,37	-0,36	-0,01	-0,23	1,00

*, ** e #, significativos a 5, 1 e 0,1%.

A correlação significativa entre os valores de $\sqrt{\langle e^2 \rangle}$ e DMC₀₀₁ sugere que as partículas de menor tamanho apresentam melhor cristalinidade. Contudo, a covariação destas variáveis, devido ambas serem calculadas por meio do mesmo procedimento matemático (decomposição da LMA), pode ser a principal razão deste resultado. Observaram-se algumas correlações entre os índices de cristalinidade como, por exemplo, IK/AGFI ($r = -0,44^{5\%}$), Qf/HB ($r = -0,44^{5\%}$), HB/WIRI ($r = 0,61^{1\%}$) e HB/AGFI ($r = 0,68^{0,1\%}$). A alta correlação entre os índices WIRI e AGFI ($r = 0,82^{0,1\%}$), provavelmente, deve-se ao fato de seus parâmetros de cálculos serem obtidos do espectro após ajuste pelo método de RIETVELD (1969), sugerindo alta precisão (repetibilidade) de tal modelo.

Por meio dos espectros de DRX das amostras de argila fina desferificada (Figs. 6 e 7), observou-se: a) os picos $1\bar{1}\bar{1}$ e $1\bar{1}1$ apresentam-se na forma de um único reflexo distinto da amostra padrão (Ct Georgia de alta cristalinidade); b) os picos $02\bar{1}$ e 021 não estão bem definidos e, praticamente, desapareceram com a linha de base ajustada; e c) a banda 13/ difere, visivelmente, da amostra padrão (Figs. 5a, 6 e 7). PLANÇON e TCHOUBAR (1977) e PLANÇON et al. (1989) relataram que esses aspectos são comuns em caulinitas com alta desordem estrutural e, conforme classificação proposta por

esses autores, enquadrando-se no grupo 3, o qual classifica as caulinitas

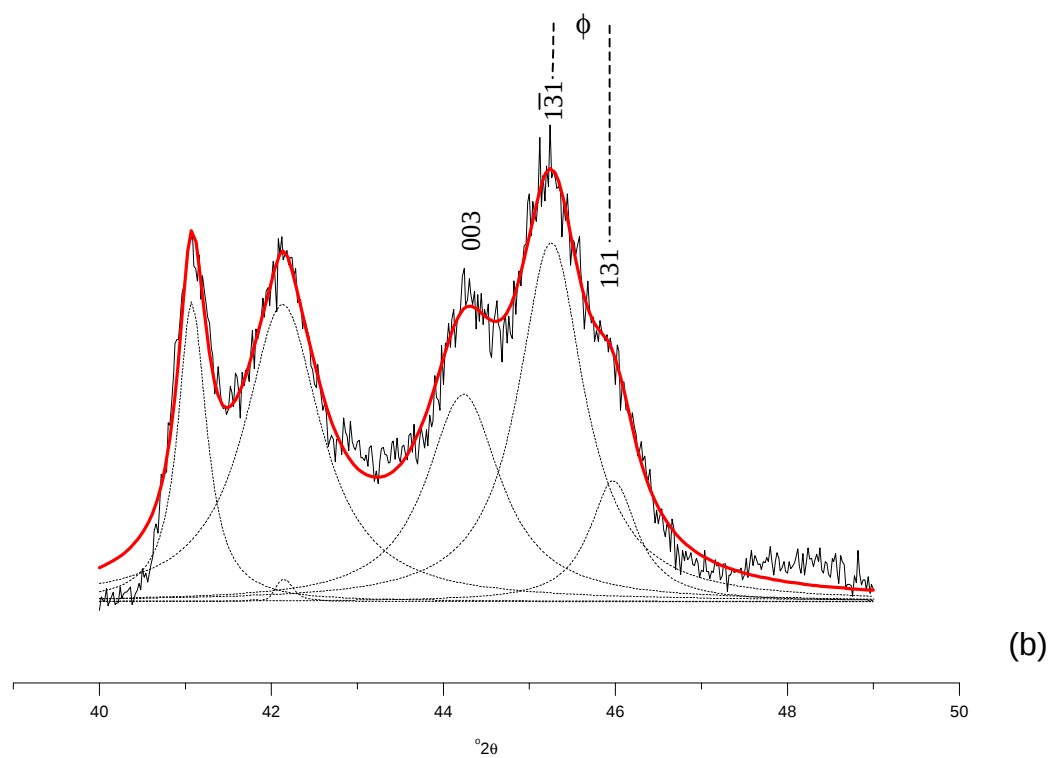
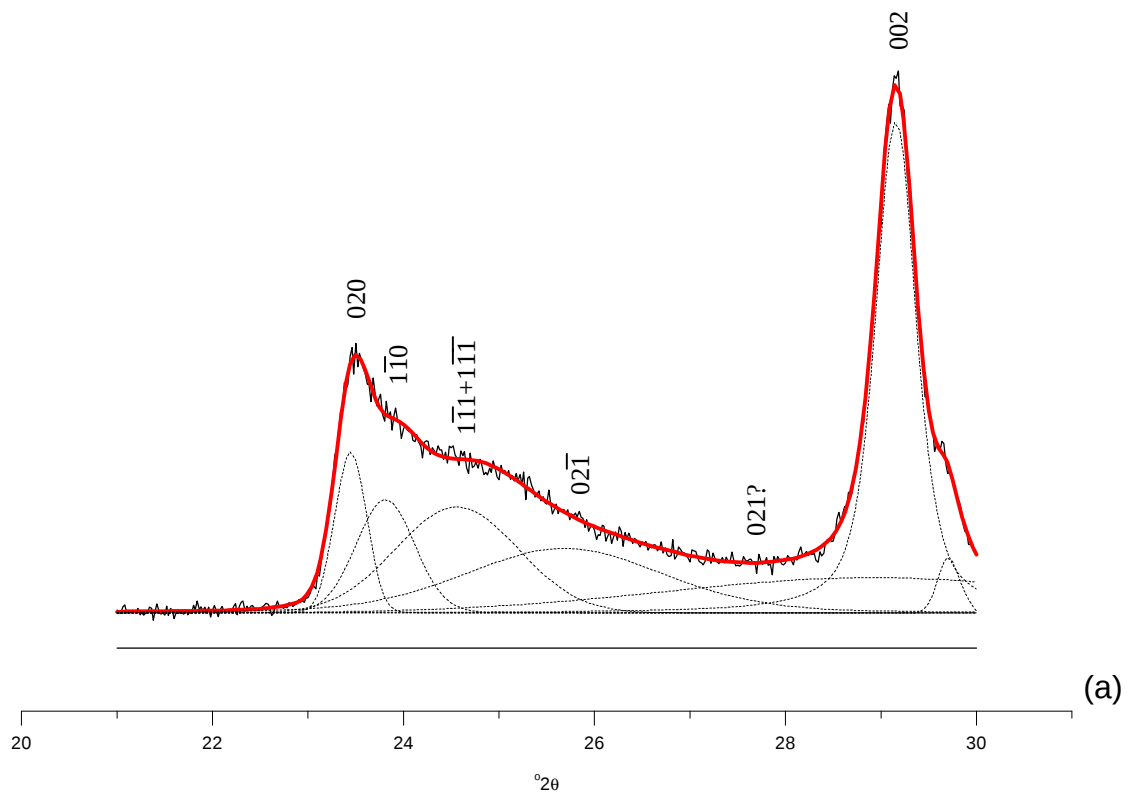


Figura 5: Exemplo da deconvolução das bandas 11, 02 e 13 das caunilitas finas estudadas.

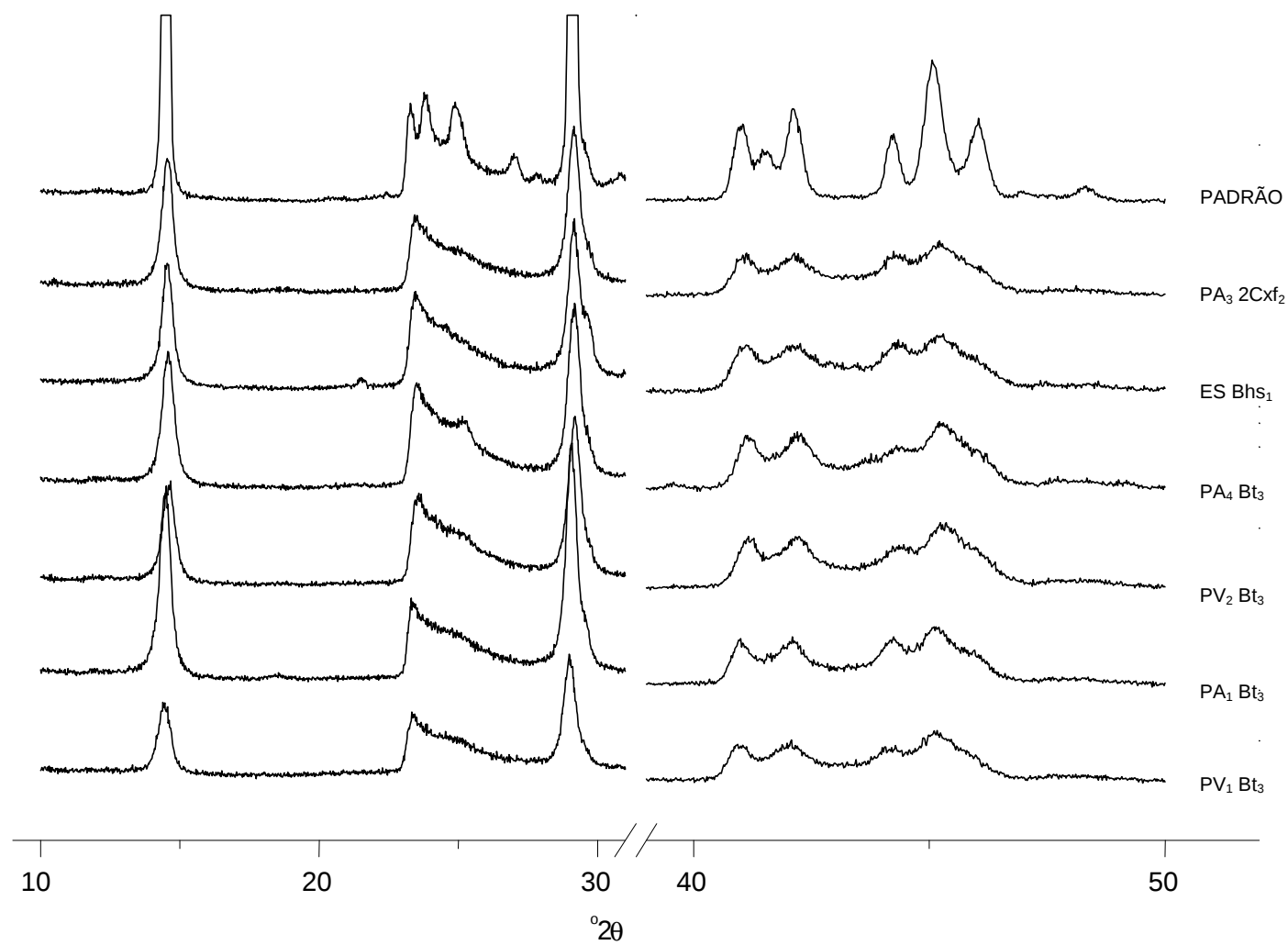


Figura 6: Espectro de difratometria de raio-X das amostras estudadas de caulinita e amostra padrão (Ct-GEORGIA) de alta cristalinidade.

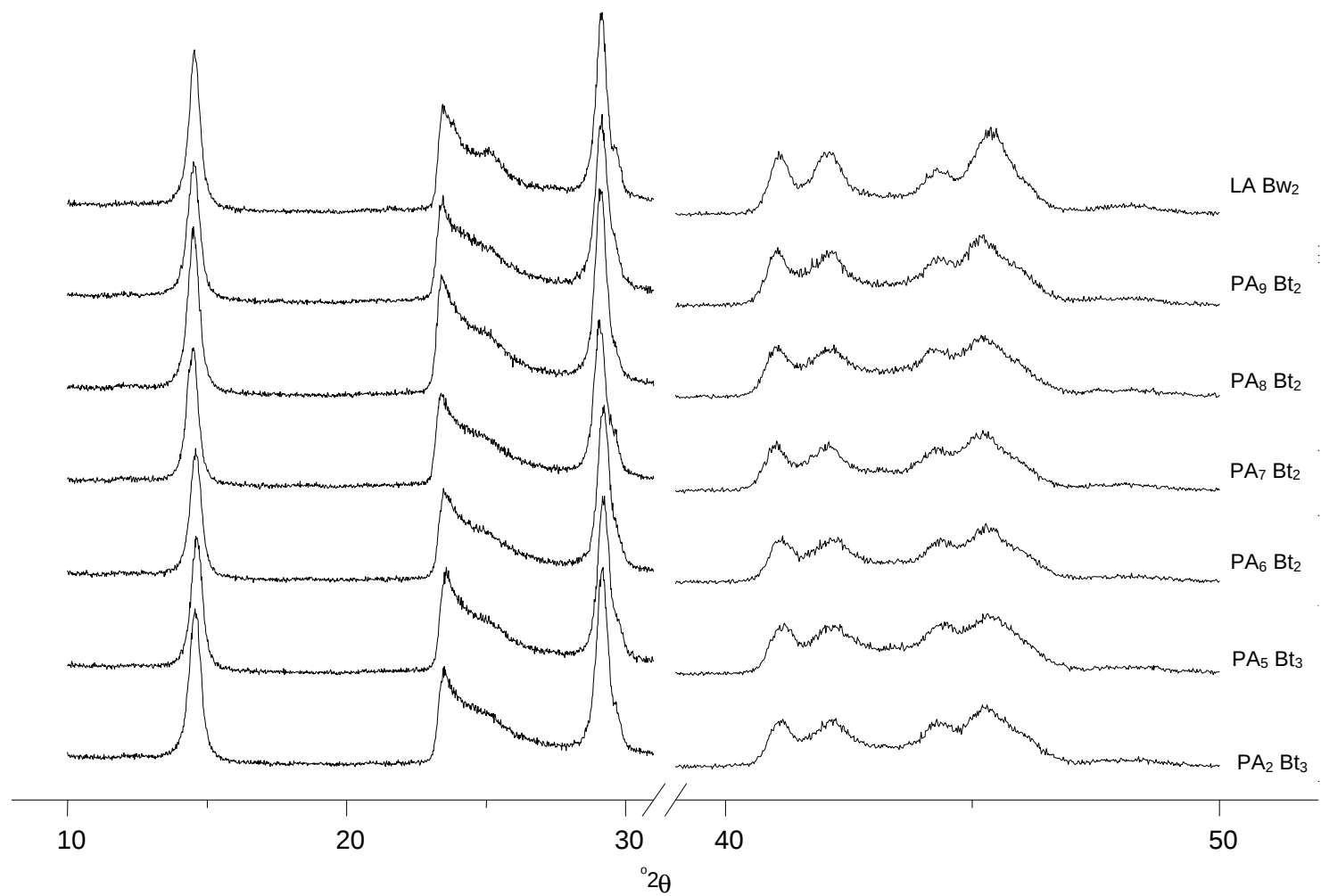


Figura 7: Espectro de difratometria de raio-X das amostras estudadas de caulinita.

com caráter monoclinico. A distância ϕ (Fig. 5b) mostrou-se pequena e inferior à observada para o padrão, resultando em uma alta linha de bases entre esses picos (Quadro 6).

3.4. Nanomorfologia por TEM, SEM e AFM

3.4.1. Microscopia eletrônica de transmissão

A morfologia das caulinitas finas foi estudada, quantitativamente, por meio da avaliação da forma de mais de 100 partículas. Os valores, percentuais, e as micrografias dos perfis são apresentados no Quadro 8 e Figuras 8 e 9, respectivamente.

Em geral, as formas alongadas e indefinidas praticamente não foram observadas nos solos estudados, cujos valores não foram superiores a 7 % (perfil PA₆). Resultados semelhantes foram encontrados por SINGH e GILKES (1992) para solos Australianos. Contudo, esses resultados não confirmam aqueles descritos por MELO et al. (2001) para caulinitas dos Tabuleiros Costeiros, mais especificamente dos sedimentos do Grupo Barreiras do Sul da Bahia, pois os autores descreveram teores de, aproximadamente, 30% para a forma alongada.

A partir dos percentuais das formas euedral hexagonal (EH) e esférica (Ef), foi possível identificar dois grupos de solos, sendo o grupo 1 (G₁) composto por PV₁, PV₂ e PA₄ e o grupo 2 (G₂), por ES, PA₅ a PA₉ e o LA. Assim, os resultados apresentados no Quadro 8 demonstram alta correlação com o material de origem, estando o G₁ associado a materiais granítico-gnáissicos mesocrático do Pré-Cambriano e o G₂, aos sedimentos argilo-arenosos do Grupo Barreiras. Para o perfil PA₁, foram obtidos resultados intermediários, sendo que o horizonte mais superficial mostrou-se próximo ao primeiro grupo e, o mais profundo, ao segundo, sugerindo que sua natureza é derivada do intemperismo de ambos materiais anteriormente citados. Com exceção deste perfil, não foi observada variação na morfologia da caulinita com a profundidade.

Quadro 8: Distribuição percentual da forma da caulinitas da fração argila desferrificada menor que 0,2 µm de alguns solos estudados

Clas.	Hor.	Distribuição das formas das caulinitas (%) ^{1/}				
		Alongada	Euedral hexag.	Subesférica	Esférica	Indefinida
PV ₁	BA	4	32	46	15	3
	Bt ₃	4	38	42	13	3
PA ₁	BA	6	20	41	31	3
	Bt ₃	2	7	45	45	1
PA ₄	BA	5	38	45	12	1
	Bt ₂	2	38	51	9	0
PV ₂	BA	2	64	31	1	1
	Bt ₃	1	70	27	2	1
ES	Bhs ₁	1	0	13	82	3
	2Cx ₂	3	4	31	59	4
PA ₅	Bt ₁	3	7	24	66	0
PA ₆	Bt ₂	7	10	21	62	0
PA ₇	Bt ₂	3	10	49	37	1
PA ₈	Bt ₂	0	12	40	48	0
PA ₉	Bt ₂	4	14	49	30	2
LA ₁	Bw ₂	2	6	24	68	0

^{1/} Segundo critérios propostos por SINGH e GILKES (1992)

A forma euedral hexagonal (EH) atingiu até valores de 70 % das caulinitas finas dos solos derivados das rochas do Pré-Cambriano, enquanto não foram superiores a 14% naqueles derivados do Barreiras, podendo estar totalmente ausente, conforme identificado para o horizonte Bhs do Espodossolo. Neste perfil e nos Argissolos e Latossolos Amarelos do Barreiras, para diferentes localidades do Brasil, foi encontrado domínio da forma esférica. A presença de grande quantidade de caulinitas esféricas (EF) foi também, descrita por FERNANDES (2000) e MELO et al. (2001) para Argissolo Amarelo do Barreiras.

A variação na morfologia das caulinitas finas, segundo o material de origem, pode estar relacionada ao estágio de evolução destes solos. Aqueles derivados de materiais do Pré-Cambriano são formados *in situ* (autóctones) e são menos evoluídos, conservando ainda grande quantidade de caulinitas EH. Por outro lado, os solos que apresentam domínio de caulinitas EF são derivados de materiais retrabalhados (sedimentos do Grupo Barreiras), ou seja, materiais que sofreram prévio intemperismo e transporte. Este tipo de evolução sugere maior grau de intemperismo e, conseqüentemente, maior desgaste das caulinitas, sendo, possivelmente, a principal razão de sua forma esférica.

A dimensão média das caulinitas no eixo cristalográfico “a” (DMC_a) foi, também, determinada pela contagem de mais de 100 partículas. Seus valores e alguns parâmetros estatísticos, além dos parâmetros de equação de distribuição Logística, utilizada para ajuste dos dados obtidos, são apresentados no Quadro 9.

Os valores obtidos indicaram homogeneidade do DMC_a para as partículas finas, cujos valores variaram de 124 a 148 nm. Este aspecto pode ser, também, visualizado pelas variâncias e amplitudes de seus dados (Quadro 9), que se mostram mais ou menos semelhantes em todos os solos. Entretanto, para as partículas mais grosseiras (entre 0,2 μm e 2,0 μm) observou-se grande variação em seus valores, com dimensões médias entre 261 e 510 nm, não sendo observada nenhuma tendência de seus valores com a classe de solo ou com sua profundidade. Destaque pode ser dado aos perfis LA e ES, onde foram identificadas caulinitas com dimensão próxima ao limite para classificação como argila (2,0 μm).

Os parâmetros “b” e “c” da equação Logística de crescimento também apresentaram grande variação em seus valores, refletido distribuição do DMC_a distinta entre os perfis e entre seus horizontes. Isto ocorre tanto para as partículas finas quanto para as grossas, não sendo observada correlação de seus valores com a profundidade, classe de solo e grau de desordem estrutural. Contudo, este resultado pode ser devido à variação no desenvolvimento do cristal de caulinita, uma vez que as amostras foram coletadas em ambientes cujos materiais de origem, posição topográfica e clima são distintos.

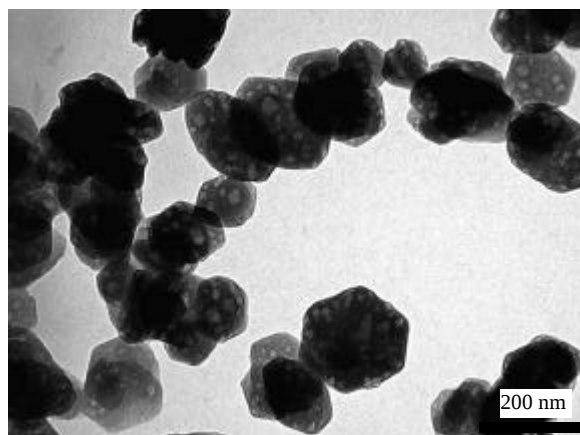
3.4.2. Microscopia de força atômica

As partículas de caulinitas finas, também, foram visualizadas ao microscópio de força atômica (MFA). Em geral, esta técnica não promoveu adequada visualização das partículas, impedindo, muitas vezes, sua caracterização. A presença de aglomerados de partículas foi marcante em, praticamente, todas as amostras estudadas. De acordo com FERNANDES (2000), este fato está relacionado a seu modo de preparo e forte interação

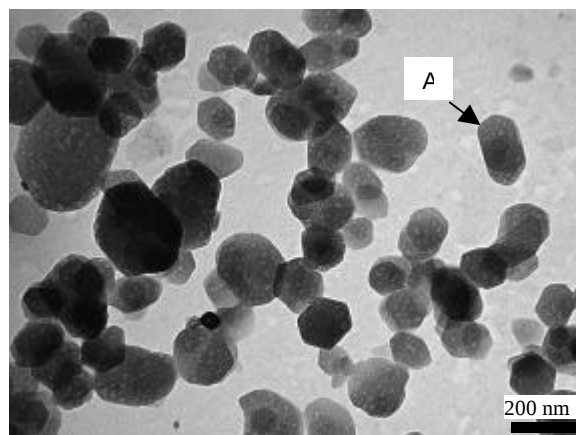
Quadro 9: Dimensão média das partículas do eixo cristalográfico “a” das caulinitas (DMC_a), determinados por TEM, e parâmetros da equação de distribuição Logística

Clas.	Hor.	Dimensão média das partículas de argila (nm) do eixo cristalográfico “a”						Parâmetros da curva de distribuição acumulada (Ajustada a Eq. Logística)					
		< 0,2 µm			0,2 - 2 µm			Partículas < 0,2 mm			Partículas 0,2 - 2 mm		
		σ	Δ		σ	Δ		Z F(80%)	Parâmetro "b"	Parâmetro "c"	Z F(80%)	Parâmetro "b"	Parâmetro "c"
		nm			nm			nm			nm		
PV ₁	BA	136	34	154	402	128	560	156	843,45	0,052	470	452,22	0,0160
	Bt ₃	133	34	142	287	81	491	162	461,88	0,046	334	680,53	0,0240
PA ₁	BA	129	34	154	331	109	480	151	479,77	0,050	387	174,65	0,0170
	Bt ₃	136	31	126	498	180	907	155	1453,61	0,057	627	73,76	0,0090
PA ₄	BA	132	29	137	510	220		148	3634,95	0,066			
	Bt ₂	131	31	152	293	82	367	156	1397,71	0,055	340	743,74	0,0238
PV ₂	BA	137	37	155	436	166	688	165	227,98	0,041	557	49,71	0,0100
	Bt ₃	144	32	142	342	137	751	166	919,40	0,050	409	66,86	0,0140
ES	Bhs ₁	135	37	147	269	53	229	167	262,24	0,041	311	2368,11	0,0295
	2Cx ₂	148	35	136	387	188	1282	180	641,11	0,042	486	51,48	0,0113
PA ₅	Bt ₁	139	29	120	283	77	311	165	1315,95	0,0511	343	138,80	0,0180
	Bt ₃	124	34	141	304	87	635	153	307,417	0,0464	350	1425,64	0,0249
PA ₆	Bt ₂	127	33	126	297	84	462	156	369,37	0,0465	353	240,86	0,0196
PA ₇	Bt ₂	135	35	154	263	64	344	167	336,22	0,0417	296	2227,90	0,0310
PA ₈	Bt ₂	131	32	119	297	89	504	159	545,26	0,0480	338	884,97	0,0245
PA ₉	Bt ₂	136	33	142	nd	nd	nd	166	515,27	0,0445	nd	nd	nd
LA ₁	Bw ₂	134	32	134	368	194	1668	162	630,86	0,0480	446	72,79	0,0130

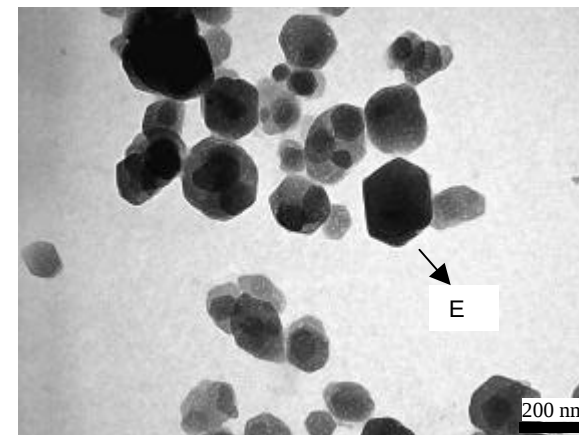
Δ= amplitude dos dados



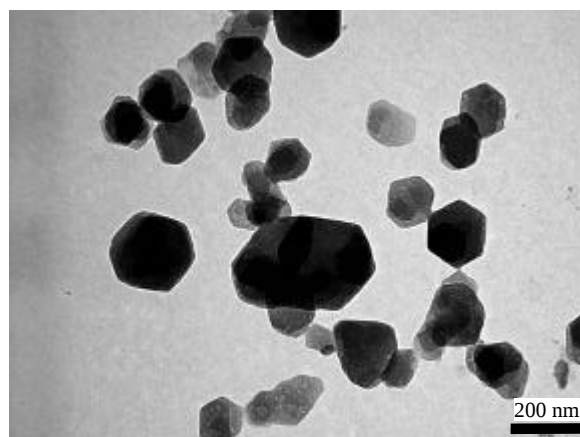
PE₁ hor. BA



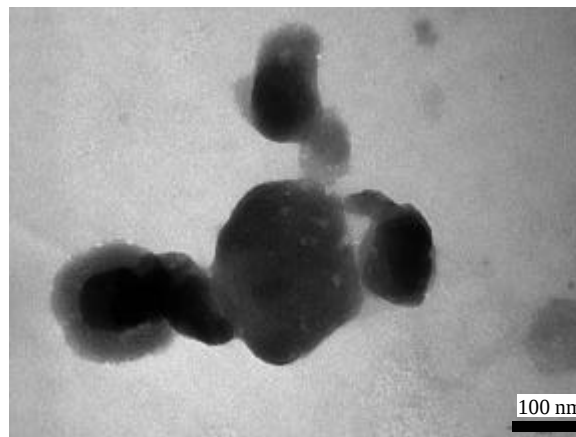
PA₁ hor. BA



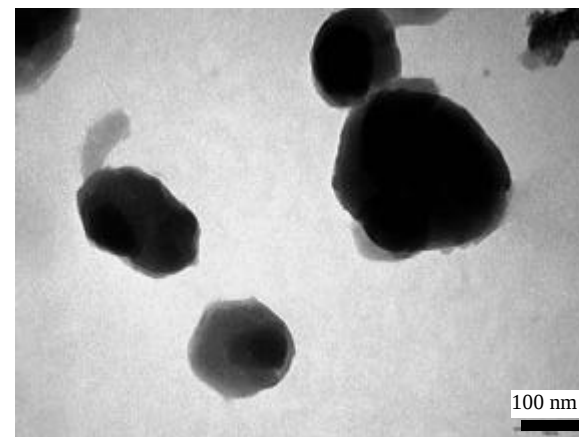
PA₂ hor. BA



PE₂ hor. BA

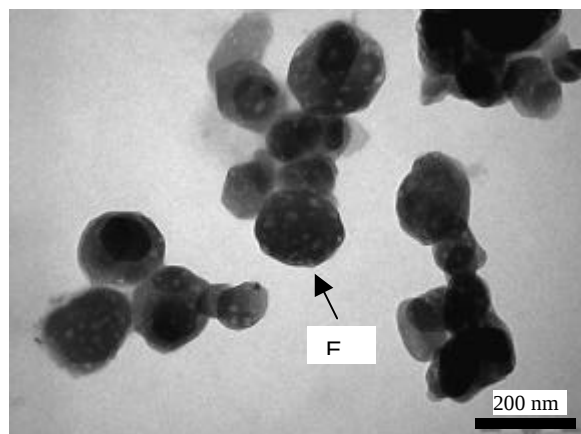


ES₂ hor. Bhs

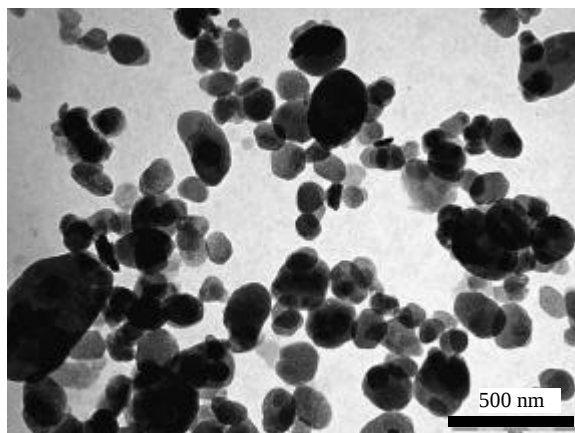


ES₂ hor. 2Cxf

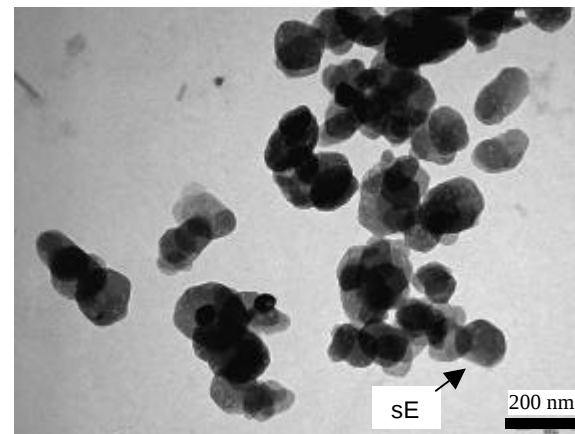
Figura 8: Micrografia de MET de amostras de caulinita menores que 0,2 μm desferrificadas dos solos estudados, ilustrando a ampla variação de morfologia: A = alongado; Eh = eudral hexagonal; sE = subesférica; Ef = esférica; e I = indefinida. Escala em nanômetros.



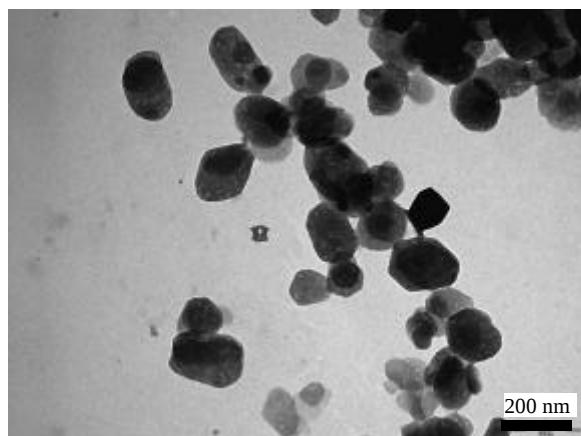
PA₅ hor. Bt₁



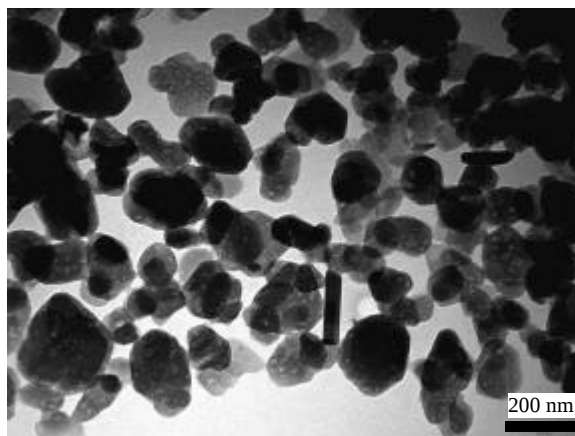
PA₆ hor. Bt₂



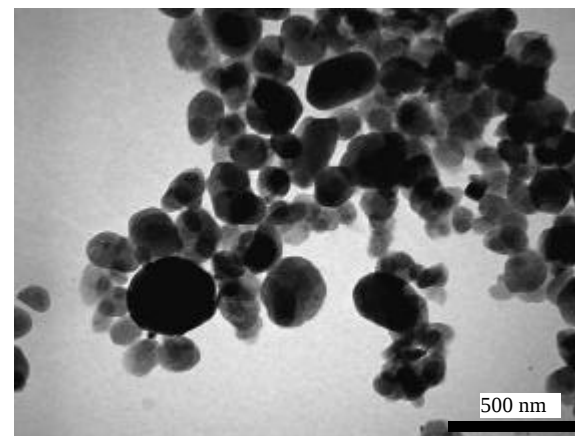
PA₇ hor. Bt₂



PA₈ hor. Bt₁



PA₉ hor. Bt₁



LA hor. BW₁

Figura 9: Micrografia de MET de amostras de caulinite menores que 0,2 μm desferrificadas dos solos estudados, ilustrando a ampla variação de morfologia: A = alongado; Eh = eudral hexagonal; sE = subesférica; Ef = esférica; e I = indefinida. Escala em nanômetros.

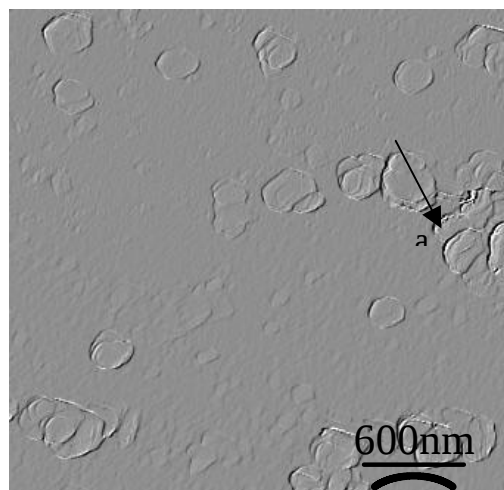
das partículas do solo. A presença de aglomerados de partículas também foi descrita por VAZ et al. (2002), em amostras de argila de Latossolos brasileiros e por SUTHEIMER et al. (1999) para amostras de caulinitas padrões da Clay Minerals Society – EUA.

Apesar das limitações impostas pelo método, algumas considerações foram realizadas. Da mesma forma da MET, observou-se variação na morfologia das caulinitas finas. Foram identificados perfis, que apresentavam domínio de caulinitas euedrais hexagonais (PV₂ e PA₄) ou domínio da caulinitas esféricas (ES, PA₅, PA₇, PA₈ e o LA), estando esta distinção relacionada, principalmente, com o material de origem e estágio de pedogênese, conforme descrito anteriormente (Fig. 10). Para os demais, a análise da morfologia da caulinita foi comprometida, devido à falta de qualidade das imagens (dados não apresentados).

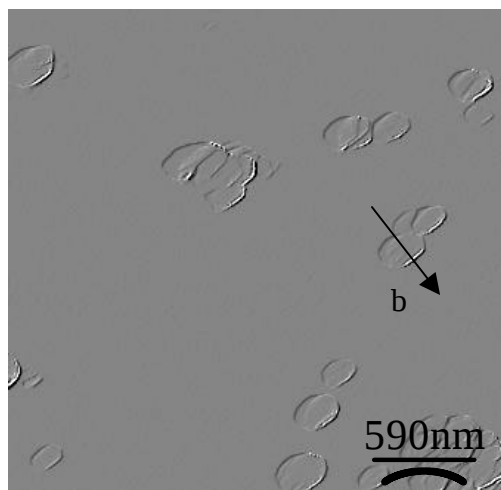
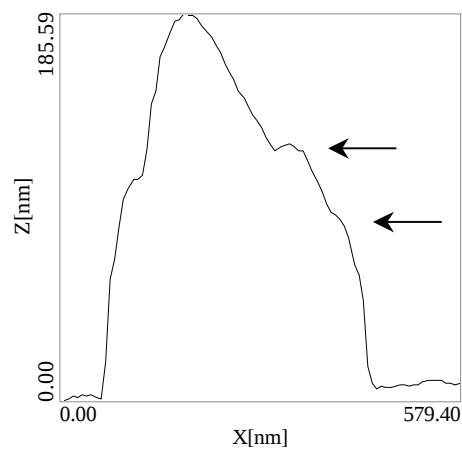
A capacidade preditiva da terceira dimensão (profundidade) é uma das vantagens do método. Foram realizados alguns cortes nas imagens obtidas, sendo possível perceber que esta determinação foi, seriamente, comprometida pela ocorrência de empilhamento de partículas, sendo algumas provavelmente do tipo “booksheet” (SUTHEIMER et al., 1999). No corte “a”, na Figura 10, percebe-se três níveis (*degraus*) que correspondem à junção de três ou mais partículas de caulinitas.

A presença de empacotamento do tipo “ilhas” (SUTHEIMER et al., 1999) foi comum em, praticamente, todas as amostras possíveis de serem avaliadas. Esta feição foi identificada por meio da presença de um pequeno degrau (pico) nas partículas de caulinita (corte “b”, Fig. 10). Contudo, em razão do preparo das amostras, não é possível saber se esta microtopografia é decorrente de um processo de crescimento ou dissolução distinto, ou se deve-se à aderência de partículas menores.

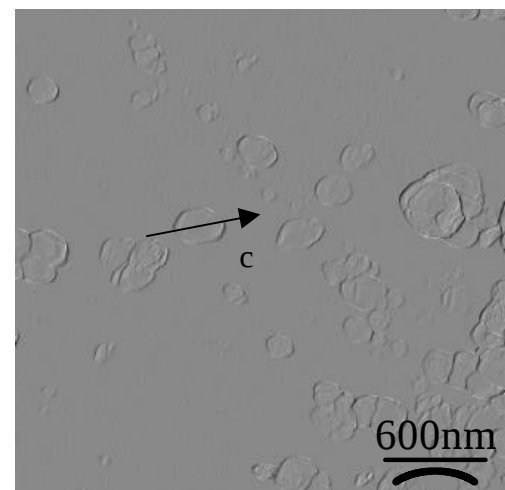
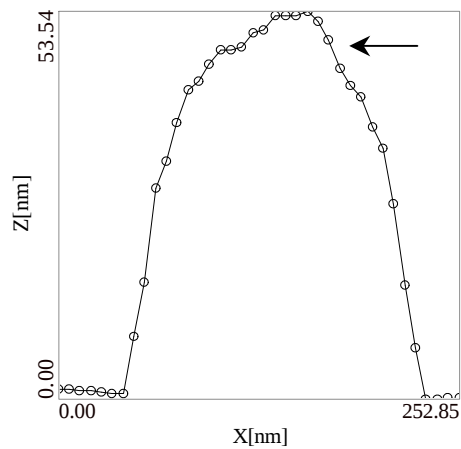
Para o caso em que não se percebe nenhum dos aspectos anteriores descritos, ou seja, as partículas mostram-se com superfície plana (corte “c”, Fig. 10) a determinação da dimensão da partícula no eixo “c” condiz com aquela obtida por MET (Quadro 5). O valor de 42 nm, obtido por MFA, está dentro da amplitude observada nas micrografias de MET do corte de caulinitas impregnadas com resina para perfil LA (12 a 61 nm; Quadro 5).



PA₄ hor. BA



PA₅ hor. BA



LA hor. Bw₂

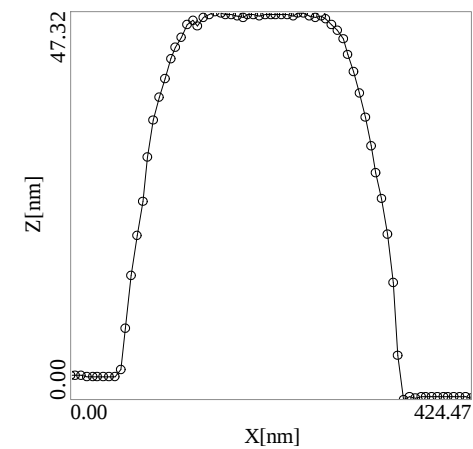


Figura 10: Imagens obtidas ao MFA de caulinitas finas de alguns horizontes dos solos estudados. O gráfico abaixo da imagem refere-se à análise de seção transversal (seta) de uma ou mais partículas, representando sua altura (Z) em nanômetros.

4. CONCLUSÕES

1. A quantificação dos minerais de argila pelo método de Rietveld revelou predomínio marcante das caulinitas em todos os solos estudados, com teor médio de 92 dag kg^{-1} de argila.
2. A análise dos espectros de DRX e o método de Rietveld sugerem a coexistência de caulinitas mono e triclinicas, nos solos estudados.
3. As caulinitas menores que $0,2 \mu\text{m}$ de todos os solos foram similares quanto à superfície específica, dimensão média do cristalito no eixo cristalográfico “c”, grau de desordem estrutural e dimensão fractal. Contudo, sua morfologia mostrou-se distinta e correlacionada com o material de origem, sendo observadas partículas, predominantemente, euedral hexagonal naqueles solos derivados de rochas do Pré-Cambriano, bem como predominantemente esféricas, naqueles desenvolvidos de sedimentos do Grupo Barreiras.
4. Utilizando o modelo proposto por KEIJSER et al. (1983), função de forma de pico Pearson VII e valor da constante de Scherrer de 0,86, a estimativa da dimensão média do cristalito do plano (001) por meio da DRX apresentou-se satisfatória, em comparação com aqueles obtidos por MET, para amostras orientadas.

5. BIBLIOGRAFIA

- AMIGO, J.M.; BASTIDA, J.; SANZ, A.; SIGNES, M.; SERRANO, J. Crystallinity of lower Cretaceous kaolinites of Teruel (Spain). **Appl. Clay Sci.**, v.9, p.51-69, 1994.
- AMIGO, J.M.; BATISTA, J.; GARCÍA AGRAMUT, M.J.; SANZ, M.; GALVÁN, J. Crystallinity of lower Cretaceous kaolinite of Turuel. In: Galán, E.; Pérez-Rodríguez, J.L.; Cornejo, J. (Eds.). **EUROCLAY Conf.**; Sevilla'1987; Sevilla, Espanha, p.74-75, 1987.
- APARICIO, P.; FERRELL, R.; GALÁN, E. A new kaolinitic crystallinity index from mathematical modelling of XRD data. Conf. of the European Clay Group Association, Kraków, **Euroclay 1999**, p.57., 1999.
- APARICIO, P.; GALÁN, E. Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements. **Clays Clay Miner.**, v.47, n.1, p.12-27, 1999.
- APARICIO, P.; PÉREZ-BERNAL, J.L.; GALÁN, E.; BELLO, M.A. Kaolin fractal dimension. Comparison with other properties. **Clay Miner.**, v.39, p.75-84, 2004.
- AVNIR, D.; JARONIEC, M. An isotherm equation for adsorption on fractal surface of heterogeneous porous materials. **Langmuir**, v.5, p.1431-1433, 1989.
- BAILEY, S.W. Polymorphism of the kaolin minerals. **Amer. Miner.**, v.48, p.1196-1209, 1963.
- BISH, D.L. Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K. **Clays Clay Miner.**, v.41, n.6, p.738-744, 1993.
- BISH, D.L.; VON DREELE, R.B. Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite. **Clays Clay Miner.**, v.37, n.4, p.289-296, 1989.

- BONETTO, R.D.; ZALBA, P.E.; CONCONI, M.S.; MANASSERO, M. The Rietveld method applied to quantitative phase analysis of minerals containing disordered structures. **Rev. Geol. Chile**, v.30, n.1, p.103-115, 2003.
- BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA – DNPA/DPP. **Levantamento Exploratório/reconhecimento de solos do Estado de Pernambuco**. Recife, 1972. 2v. (DNPEA. Boletim Técnico 26; SUDENE-DRN. Série Pedologia, 14).
- BRINDLEY, G.W. **X-ray identification and crystal structures of clay minerals**. London, Mineralogical Society, 1951. p.32-75.
- BRINDLEY, G.W.; KAO, C.; HARRISON, J.L.; LIPSICAS, M.; RAYTHATHA, R. The relation between structural disorder and other characteristics of kaolinite and dickite. **Clays Clay Miner.**, v.34, p.239-249, 1986.
- BRINDLEY, G.W.; ROBINSON, K. Randomness in the structures of kaolinitic clay minerals. **Trans. Faraday Soc.** 42B, p.198-205, 1946.
- CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F.P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. **Nuclear Instruments and Methods**, v.3, p.223-228, 1958.
- CHMIELOVÁ, M.; WEISS, Z. Determination of structural disorder degree using an XRD profile fitting procedure. Application to Czech kaolins. **Appl. Clay Sci.**, v.22, p.65-74, 2002.
- CROSA, M.; BOERO, V.; FRANCHINI-ANGELA, M. Determination of mean crystallite dimensions from x-ray diffraction peak profiles: a comparative analysis of synthetic hematites. **Clays Clay Miner.**, v.47, n.6, p.742-747, 1999.
- DIXON, J.B. **Kaolin and sepiertine group minerals**. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (eds.). **Minerals in soil environments**. Madison, Soil Sci. Soc. Am., 1989. p.467-525.
- DRITS, V.A.; EBERL, D.D.; SRODÓN, J. XRD measurement of mean crystallite thickness, thickness distribution and strain for illite and illite/smectite crystallites by the Bertaut-Warren-Averbach technique. **Clays Clay Miner.**, v.46, p.38-50, 1998.
- DRITS, V.A.; SRODÓN, J.; EBERL, D.D. XRD measurement of mean illite crystallite thickness: reappraisal of the Kubler index and the Scherrer equation. **Clays Clay Miner.**, v.45, p.461-475, 1997.
- EBERL, D.D.; DRITS, V.A.; SRODÓN, J. Deducing growth mechanisms for minerals from the shapes of crystal size distributions. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.298, p.499-533, 1998.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 2. Ed. Ver. Atual. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- FERNANDES, R.B.A. **Atributos mineralógicos, cor, adsorção e dessorção de fosfatos em Latossolos do sudeste brasileiro**. Viçosa, MG:UFV, 2000. 265p., Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2000.

- GALÁN, E.; APARICIO, P.; GONZÁLVEZ, I.; MIRAS, A. Contribution of multivariate analysis to the correlation of some properties of kaolin with its mineralogical and chemical composition. **Clay Miner.**, v.33, p.65-75, 1998.
- GRUMER, J.W. The crystal structure of kaolinite. **Z. Kristallogr. Kristallgeom.**, v.83., p.75-80, 1932.
- GUÉRIN, D.M.A.; ALVAREZ, A.G. A survey on the determination of crystal size in powder diffractometry. **Crystallography Review**, v.4, p.261-281, 1995.
- HART, R.D.; GILKES, R.J.; SIRADZ, S.; SINGH, B. The nature of soil kaolins from indonesia and western Australia. **Clays Clay Miner.**, v.50, n.2, p.198-207, 2002.
- HENKE, B.L.; PERERA, R.C.C.; GULLIKSON, E.M.; SCHATTENBURG, M.L. High-efficiency low-energy x-ray spectroscopy in the 100-500-eV region. **J. Appl. Phys.**, v.49, n.2, p.480-494. 1978.
- HINCKLEY, D.N. Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. In: SWINEFORD, A. (ed.), Clay and Clay Minerals, Proc. **11th Natl. Conf.**, Ottawa, Ontario, 1962. Pergamon, New York, p.229-235, 1963.
- HUGHES, J.C.; BROWN, G. A crystallinity index for soil kaolins and its relation to parent rock, climate and soil nature. **J.Soil Sci.**, v.30, p.557-563. 1979.
- HUNTER, B.A.; HOWARD, C.J. **A computer program for Rietveld analysis of x-ray and neutron powder diffraction patterns**. Australian Nuclear Science and Technology Organization. 2000, 27p.
- INAMI, T.; KOBIYAMA, M.; OKUDA, S.; MAETA, H.; OHTSUKA, H. Grain size measurement of nanocrystalline gold by x-ray diffraction method. **NanoStructured Materials**, v.12, p.657-660, 1999.
- JACKSON, M.L. **Soil Chemical Analysis – advanced course**. Publ. By author, Dep.of Soil. Univ. of Wisconsin, Madison, WI. 1969
- KEIJSER, TH.H. DE; MITTMEIJER, E.J.; ROZENDAAL, C.F. The determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for determination of crystal structures. **J. Appl. Cryst.**, v.16, p.309-316. 1983.
- KER, J.C. **Mineralogia, sorção e dessorção de fosfatos, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil**. Viçosa: UFV, 1995. 181p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 1995.
- KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-ray diffraction Procedures for polycrystalline and amorphous material**. 2ed. John Wiley e Sons, New York, Chichester, 1974.
- KOSMAS, C.S.; CURI, N.; BRYANT, R.B.; FRANZMEIER, D.P. Characterization of iron oxides minerals by second-derivate visible spectroscopy. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.48, p.401-405, 1984.
- MABESSONE, J.M. Relief of Northeastern Brazil and its correlation sediments. **Zeitschrift fur Geomorphologie**. N. F. Bd., v.10, n.4, p.420-453, 1966.

- McCUSKER, L.B.; VON DREELE, R.B.; COZ, D.E.; LOUËR, D.; SCSRDI, P. Rietveld refinement guidelines. **J. Appl. Cryst.**, v.32, p.36-50, 1999.
- MELO, V.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; SINGH, B.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F. Propriedades químicas e cristalográficas da caulinita e dos óxidos de ferro em sedimentos do Grupo Barreiras no Município de Aracruz, Estado do Espírito Santo. **R. bras. Ci. Solo**, v.26, p.53-64, 2002.
- MELO, V.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F. Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich Brazilian soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.65, p.1324-1333, 2001.
- MESQUITA FILHO, M.V.; TORRENT, J. Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosequence of soils from the Cerrado region (Brazil). **Geoderma**, v.58, p.107-123, 1993.
- MOREAU, A.M.S.S. **Gênese, química e micromorfologia de horizontes coeso, fragipã e duripã em solos do tabuleiro costeiro no sul da Bahia.** Viçosa, MG:UFV, 2001, 139p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2001
- MOURA FILHO, G.; RESENDE, M.; CRUZ, C.D. **ALOCA – Programa de estimativa de minerais do solo.** Versão 1.0. In: CONGRESSO BRASILEIROS DE CIÊNCIA DO SOLO, 25., 1995, Viçosa. Viçosa:SBCS, 1995 (software).
- MYSTKOWSKI, K.; SRODÓN, J.; ELSASS, F. Mean thickness and thickness distribution of smectite crystallites. **Clay Miner.**, v.35, p.545-557, 2000.
- PLANÇON, A.; GIESE, R.F.; SNYDER, R. The Hinckley index for kaolinites. **Clay Miner.**, v.23, p.249-260, 1988.
- PLANÇON, A.; GIESE, R.F.; SNYDER, R.; DRITS, V.A.; BOOKIN, A.S. Stacking faults in the kaolin-group minerals: defect structures of kaolinite. **Clays Clay Miner.**, v.37, p.203-210, 1989.
- PLANÇON, A.; TCHOUBAR, C. Determination of structural defects in phyllosilicates by x-ray diffraction.II. Nature and proportion of defects in natural kaolinites. **Clays Clay Miner.**, v.25, p.436-450, 1977.
- PLANÇON, A.; ZACHARIE, C. An expert system for the structural characterization of kaolinites. **Clay Miner.**, v.25, n.3, p.249-261, 1990.
- RANGE, K.J.; WEISS, A. Über das Verhalten von kaolinitit bei hohen Drücken. **Ber Duet Keram Ges**, v.46, p.231-288. 1969.
- REYNOLDS, R.C. **Principles and techniques of quantitative analysis of clay minerals by x-ray powder diffraction.** PEVEAR, D.R.; MUMPTON, F.A. (Eds.). Quantitative mineral analysis of clays: Workshop Lectures, vol.1. Clay Minerals Society, Boulder, CO,1989, p. 4-37.
- RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **J. Appl. Cryst.**, v.2, p.65-71, 1969.
- RIETVELD, H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Cryst.**, v.22, p.151-153, 1967.
- SCHEINOST, A.C.; CHAVERNAS, A.; BARRON, V.; TORRENT, J. Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the

- visible to near-infrared range to identify and quantify Fe oxides in soils. **Clays Clay Miner.** v.46, p.528-536, 1998.
- SCHWERTMANN, U.; CARLSON, L. Aluminum influence on iron oxides: XVII. Unit-cell parameters and aluminum substitution of natural goethites. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.58, p.256-261, 1994.
- SINGH, B.; GILKES, R.J.; Properties of soil kaolinites from south-western Australia. **J. Soil Sci.**, v.43, p.645-667, 1992.
- STANJEK, H. **Aluminium- and hydroxysubstitution in synthetischen und natürlichen Hämatite**. München, 1991, 194p. Tese (Ph.D.), Buch am Erlbach, 1991.
- STOCH, L. **Mineraly Ilaste ("Clay Minerals")**. Warsaw: Geological Publishers., p.186-193, 1974.
- SUTHEIMER, S.H.; MAURICE, P.A.; ZHOU, Q. Dissolution of well and poorly crystallized kaolinites: Al speciation and effects of surface characteristics. **Am. Miner.**, v.84, p.620-628, 1999.
- UNGÁR, T.; OTT, S.; SANDERS, P.G.; BORBÉLY, A.; WEERTMAN, J.R. Dislocations, grain size and planar faults in nanostructured copper determined by high resolution x-ray diffraction and a new procedure of peak profile analysis. **Acta Mater.**, v.46, n.10, p.3693-3699, 1998.
- UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA - UFV. **Caracterização de solos e avaliação dos principais sistemas de manejo dos tabuleiros costeiros do Baixo Rio Doce e das Regiões Norte do Estado do Espírito Santo e sua interpretação para uso agrícola**. Viçosa, UFV, 1984. 153p.
- VAZ, C.M.P.; HERRMANN, P.S.P.; CRESTANA, S. Thickness and size distribution of clay-sized soil particles measured through atomic force microscopy. **Powder Technology**, v.126, p.51-58, 2002.
- WARREN, B.E.; AVERBACH, B.C. The effect of cold – work distortion on x-ray patterns. **J. Appl. Phys.**, v.21, p.595, 1950
- WEIDLER, P.G.; LUSTER, J.; SCHNEIDER J.; STICHER, H.; GEHRING, A.U. The Rietveld method applied to the quantitative mineralogical and chemical analysis of a ferralitic soil. **Eur. J. Soil Sci.**, v.49, p.95-105, 1998.
- WILLIAMSON, G.K.; HALL, W.H. X-ray line broadening from fcc aluminum and wolfram. **Acta Metallurg.**, v.1, p. 22-31, 1953.

CAPÍTULO 4

CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO DE SOLOS DO AMBIENTE TABULEIROS COSTEIROS

RESUMO

CORRÊA, Marcelo Metri. **Caracterização dos óxidos de ferro do ambiente Tabuleiros Costeiros**. Viçosa: UFV, 2005. Cap.4, 39p. (Tese - Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas).

Os óxidos de ferro estão intimamente relacionados aos fenômenos de estruturação e agregação dos solos, podendo conferir-lhes características desejáveis, como maior permeabilidade à água e maior resistência à erosão. Podem, ainda, estar vinculados a outras propriedades dos solos, como a cor, capacidade de troca catiônica e aniônica, fixação de P e de metais pesados e outras. E geral, no Brasil, têm sido realizados vários trabalhos buscando caracterizar os óxidos de Fe em diversos ambientes pedogenáticos. Entretanto, possivelmente em razão de seu baixo conteúdo, poucos abrangem o domínio geomorfológico dos Tabuleiros Costeiros. Esta região é dominada por Latossolos e Argissolos Amarelos, principalmente, derivados dos sedimentos argilo-arenosos do Grupo Barreiras. Contudo, alguns trabalhos relatam a presença de solos vermelhos na região dos Tabuleiros Costeiros, estando relacionados com materiais do Pré-Cambriano. O objetivo deste trabalho é estudar as características químicas e cristalográficas dos óxidos de ferro de solos vermelhos e amarelos, derivados dos sedimentos do Grupo Barreiras ou materiais do Pré-Cambriano, da região dos Tabuleiros Costeiros e Interioranos de diversos Estados do país. Para tanto, foram realizadas análises de difratometria de raios-X em amostras concentradas de óxidos de Fe, extrações sucessivas com DCB e única extração com oxalato de amônio em amostras de argila, caracterização espectral por ERD, estimativa das propriedades

cristalográficas da goethita, quantificação da substituição isomórfica de Fe por Al e microscopia eletrônica de transmissão. De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que: a) a goethita mostrou-se como óxido de ferro predominante em todos os solos, mesmo naqueles com matizes 2,5YR, cujo valor de hematita foi inferior a $2,5 \text{ dag kg}^{-1}$ de argila; b) os teores de óxido de ferro indicaram variação no material de origem dos solos estudados; c) os valores de substituição isomórfica de Fe por Al das goethitas foram de 3 a 6 vezes superiores aos da hematita, bem como não condizem com os valores estimados por modelos matemáticos, propostos pela literatura científica, indicando a necessidade de realização de novos estudos a fim de demonstrar a existência de relações entre os parâmetros cristalográficos de goethitas naturais e suas propriedades químicas; d) os resultados obtidos por difratometria de raios-X e análise de dissolução química revelaram que as goethitas dos solos são distintas daquelas citadas, até o momento, na literatura; e) a posição das bandas obtidas nos espectros de espectroscopia de reflectância difusa apresentou correlação com algumas propriedades cristalográficas das goethitas dos solos estudados, mostrando-se ser uma técnica promissora para o estudo dos óxidos de ferro.

ABSTRACT

CORRÊA, Marcelo Metri. **Characterization of iron oxides from “Tabuleiros Costeiros” environment**. Viçosa: UFV, 2005. Cap.4, 39p. (Tese - Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas).

The iron oxides are closely related to the aggregation phenomena of the soils, as they can provide them with desirable characteristics such as higher permeability to the water and higher resistance to erosion. They might be also linked to other properties of the soils, such as color, cation and anion change capacity, fixation of P and heavy metals, and others. In Brazil, several works targeted to the characterization of the Fe oxides under several pedogenetic environments have been generally accomplished. However, there are only few studies in the geomorphological domain of the “Tabuleiros Costeiros” probably because their low iron contents. The yellow Oxisols and Albaquults, Rhodudults and Hapludults derived mainly from the clay-sandy sediments of the Barreira Group are dominant in these areas. Though, some works report the presence of red soils related to materials of the Pre-Cambrian Era in the Tabuleiros Costeiros area. The objective of this chapter was to study the chemical and crystallographic characteristics of the iron oxides in red and yellow soils derived from the sediments of the Barreiras Group or Pre-Cambrian materials in the Tabuleiros Costeiros and midland areas of several Brazilian States. So, the following procedures were taken: the X-ray diffractometry analyses were accomplished in Fe oxide- concentrated samples; successive extractions with DCB, and only one extraction with ammonium oxalate in clay samples; spectral characterization by ERD; estimation of the crystallographic properties of goethite; quantification of the isomorphic substitution of Fe by Al; and electronic transmission microscopy. According to the results, the following conclusions were drawn: a) goethite showed to be the predominant iron oxide in all soils, even in those with hues 2.5YR, from which the hematite value was below 2.5 dag kg^{-1} clay; b) the contents of iron oxides pointed out some variation in the parent material of the soils under study; c) the values of the

isomorphic Fe substitution by Al of the goethites were 3 to 6 times higher than to the hematites. These values did not agree with those estimated by mathematical models proposed by the scientific literature, therefore indicating the need for further studies targeted to the demonstration of the existent relationships between the crystallographic parameters of the natural goethites and their chemical properties; d) the results obtained by X-ray diffractometry and chemical dissolution analysis revealed the goethites of the soils to be distinct from those available in the literature; e) the position of the bands obtained in the spectra of the diffuse reflectance spectroscopy showed correlation with some crystallographic properties of the goethites in the soils, showing to be a promising technique in the study of the iron oxides.

1. INTRODUÇÃO

Óxidos de ferro, termo genérico que representa os óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos, ocorrem em, praticamente, todos os diferentes compartimentos do globo terrestre (atmosfera, hidrosfera, litosfera, pedosfera e biosfera), principalmente, na forma de partículas muito finas (CORNELL & SCHWERTMANN, 1996). Em solos apresentam-se, principalmente, na forma oxidada como minerais hematita e goethita (CORNELL & SCHWERTMANN, 1996).

Os óxidos de ferro estão, intimamente, relacionados aos fenômenos de estruturação e agregação dos solos, podendo conferir-lhes características desejáveis, tais como maior permeabilidade à água e maior resistência a erosão. Podem, ainda, estar vinculados a outras propriedades dos solos, como a cor, capacidade de troca catiônica e aniônica (CTC e CTA), fixação de P e de metais pesados, entre outras. Dentre estas, a cor mostra-se a mais visível e utilizada para caracterizar e diferenciar os solos, onde as cores vermelha e amarela resultam da presença de hematita e goethita, respectivamente. No Brasil, o atual Sistema de Classificação de Solos (SiBCS) utiliza a cor como critério de distinção, no segundo nível categórico, nas classes dos Latossolos e Argissolos (EMBRAPA, 1999).

Os óxidos de ferro apresentam grande variação na cor, na forma e na própria constituição, que podem estar relacionadas com os ambientes de sua formação (FEY & DIXON, 1981; SCHULZE, 1984; SCHWERTMANN &

CARLSON, 1994). Além de ferro, oxigênio e hidrogênio, esses minerais podem apresentar o alumínio. De acordo com SCHWERTMANN e TAYLOR (1989) e CORNELL e SCHWERTMANN (1996), a substituição de ferro por alumínio é um fenômeno natural comum nas goethitas e hematitas, podendo constituir mais uma regra que uma exceção na natureza, principalmente para as goethitas de clima tropical. Similarmente, outros cátions (Ni, Ti, Mn, Co, Cr, Cu e Zn) também podem estar presentes na estrutura dos óxidos de ferro como elementos substituintes do Fe (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989).

De acordo com SCHULZE e SCHWERTMANN (1984) e SCHWERTMANN (1984), a incorporação de Al na estrutura altera a morfologia externa dos óxidos de ferro. Esses autores verificaram que as goethitas sintéticas apresentavam-se mais curtas, estreitas e espessas na presença deste fenômeno. Para solos, foram identificadas formas desde aciculadas a isodimensionais, sendo esta de ocorrência mais comum. A forma isodimensional foi descrita por FONTES e WEED (1991), para as goethitas, e a forma mais planar (maior desenvolvimento em x e y, que em z) para as hematitas de alguns Latossolos brasileiros. KÄMPF et al. (1988) identificaram que as goethitas apresentavam-se na forma de pequenos cristais, como serras, e as hematitas como cristais granulares, também em Latossolos do Brasil.

Vários trabalhos com óxidos de Fe têm sido realizados no Brasil, mas poucos abrangem o domínio geomorfológico dos Tabuleiros Costeiros. Esta região é dominada por Latossolos e Argissolos Amarelos, principalmente, derivados dos sedimentos argilo-arenosos do Grupo Barreiras. Contudo, alguns trabalhos relatam a presença de solos vermelhos na região dos Tabuleiros Costeiros, estando relacionados com materiais do Pré-Cambriano (MOREAU, 2001), ou mesmo com os sedimentos do Grupo Barreiras (NUNES et al., 2003). Todos esses solos têm, em comum, o baixo teor de óxido de Fe em sua constituição, sendo esta, talvez, a principal causa de poucos estudos dirigidos a esses minerais nesse ambiente.

O objetivo deste trabalho é estudar as características químicas e cristalográficas dos óxidos de ferro de solos vermelhos e amarelos, derivados dos sedimentos do Grupo Barreiras ou materiais do Pré-Cambriano, em região dos Tabuleiros Costeiros e mais interioranos de diversos Estados brasileiros.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Descrição dos locais de coleta das amostras de solo

Foram coletadas em trincheiras, amostras de horizontes B de 13 perfis de solo, classificados como Argissolo Vermelho, Argissolo Amarelo, Latossolo Amarelo e Espodossolo, localizados em diferentes locais da região dos Tabuleiros Costeiros e, apenas um, na região Norte do Brasil. Nos perfis localizados no Sul da Bahia e Norte do Espírito Santo, mais especificamente nas regiões de Teixeira de Freitas e Mucurici, foram coletados dois horizontes por perfil (BA e Bt₃), a fim de identificar diferenças nas propriedades cristaloquímicas dos óxidos em profundidade. Para os demais, coletou-se apenas o horizonte Bt₂ (Quadro 1). As amostras foram coletadas, procurando-se abranger diferentes condições de umidade, desde locais com déficit pronunciado e estação seca bem definida (Mucurici), até locais com alta precipitação (Manaus), bem como materiais de origem distintos.

2.2. Análises químicas

Foram realizadas cinco extrações sucessivas com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) e uma única extração com oxalato ácido de amônio em materiais de argila, conforme metodologias propostas por MEHRA E JACKSON (1960) e SCHWERTMANN (1973), respectivamente. Nos extratos, foram

Quadro 1: Classificação, localização e material de origem dos solos estudados

Perfil	Hor.	Classificação	Local	Material de origem
P ₁	BA Bt ₃	Argissolo Vermelho Eutrófico latossólico (PV ₁)	Teixeira de Freitas - BA	Gnaiss e granitos do Pré-Cambriano
P ₂	BA Bt ₃	Argissolo Amarelo Eutrófico (PA ₁)	Teixeira de Freitas - BA	Gnaiss e granitos do Pré-Cambriano
P ₃	BA Bt ₃	Argissolo Amarelo Distrófico (PA ₂)	Teixeira de Freitas - BA	Sedimentos argilo-arenosos do Barreiras
P ₄	BA 2Cxf ₂	Argissolo Amarelo Distrófico (PA ₃)	Teixeira de Freitas - BA	Sedimentos argilo-arenosos do Barreiras
P ₅	BA Bt ₂	Argissolo Amarelo Eutrófico (PA ₄)	Teixeira de Freitas - BA	Gnaiss e granitos do Pré-Cambriano
P ₆	BA Bt ₃	Argissolo Vermelho Eutrófico latossólico (PV ₂)	Teixeira de Freitas - BA	Gnaiss e granitos do Pré-Cambriano
P ₇	Bhs ₁ 2Cx ₂	Espodossolo Ferrocárbico órtico (ES)	Teixeira de Freitas - BA	Sedimentos argilo-arenosos do Barreiras
P ₈	Bt ₁ Bt ₃	Argissolo Amarelo Distrófico (PA ₅)	Mucurici - ES	Sedimentos argilo-arenosos do Barreiras
P ₉	Bt ₂	Argissolo Amarelo Distrófico (PA ₆)	Aracajú - SE	Sedimentos argilo-arenosos do Barreiras
P ₁₀	Bt ₂	Argissolo Amarelo Distrófico (PA ₇)	Vera Cruz - BA	Sedimentos argilo-arenosos do Barreiras
P ₁₁	Bt ₂	Argissolo Amarelo Distrófico (PA ₈)	Cruz das Almas - BA	Sedimentos argilo-arenosos do Barreiras
P ₁₂	Bt ₂	Argissolo Amarelo Distrófico (PA ₉)	Campos - RJ	Sedimentos argilo-arenosos do Barreiras
P ₁₃	Bw ₂	Latossolo Amarelo Distrófico (LA ₁)	Manaus - AM	Sedimentos argilo-arenosos do Alter do Chão

determinados os elementos Si, Al e Fe por espectrometria de emissão em plasma de argônio, indutivamente, acoplado (ICP).

2.3. Análises mineralógicas

2.3.1. Preparação das amostras

Amostras concentradas de óxidos de ferro foram obtidas por dissolução seletiva dos materiais silicatados em amostras de argila total, utilizando-se solução de NaOH 5 mol L⁻¹, de acordo com KÄMPF e SCHWERTMANN (1982). Após este tratamento, os materiais foram liofilizados e triturados em almofariz de ágata.

2.3.2. Identificação dos componetes por difratometria de raios-X

A identificação dos componentes dos concentrados de óxidos de ferro foi realizada por difratometria de raios X (DRX), em aparelho SIEMENS D-5000 com radiação CoK α , monocromador de grafite e operado a 40kV e 25 mA. As amostras foram trituradas em almofariz de ágata, juntamente com 5% de NaCl (MERCK ACS, ISO PA), utilizado como padrão interno. O conjunto foi montado em suporte de vidro, após pressão suave da amostra sobre papel rugoso, de forma a minimizar a orientação preferencial das partículas. As irradiações variaram de 15 a 80 °2 θ , com intervalo de 0,02 °2 θ para cada 6 segundos. Vale destacar que foi mantido o mesmo suporte para todas as amostras analisadas, a fim de evitar possíveis alterações do espectros (largura ou intensidade de picos) relacionadas à mudança do porta-amostra.

2.3.3. Análise quantitativa da hematita e da goethita

As técnicas de extração química por DCB e espectroscopia de reflectância difusa (ERD) foram utilizadas, conjuntamente, em amostras de argila para a determinação dos teores de hematita e goethita. A extração por DCB foi realizada para obtenção do teor total de Fe na forma de óxido, e a ERD para determinação da relação hematita/(hematita+goethita).

Para a ERD foi tomado, aproximadamente, 1 g de argila triturada em almofariz de ágata, até não mais se notar alteração na cor do material com a passagem do pistilo. Os espectros das amostras foram registrados no intervalo de comprimento de onda de 300 a 2500 nm (faixa do visível e infravermelho) em um VARIAN, modelo CARY 5000, com esfera integradora acoplada de 110 mm de diâmetro, sendo usados como valor de referência para o branco (padrão), aqueles obtidos em Teflon (AVIAN Technologies Dried and Blended AT-PTFE 500 Powder). Os espectros de reflectância obtidos foram transformados em formato ASCII e analisados por meio de uma série de programas BASIC-DOS. Desta forma, obteve-se a função de Kubelka-Munk $[f(R)=(1-R)^2/2R]$, sua respectiva segunda derivada (KOSMAS et al., 1984; SCHEINOST et al. 1998). Nos espectros da segunda derivada determinaram-se as amplitudes de bandas associadas aos comprimentos de onda entre 420 e 450 nm e entre 530 e 570 nm, relacionados à goethita (A_{GT}) e hematita (A_{HM}), que foram utilizados para a determinação da relação hematita/(hematita+goethita).

Na determinação dos conteúdos de hematita e goethita nas amostras de argila, também, foi utilizada a percentagem de substituição isomórfica por Al. Os cálculos foram realizados, conforme procedimento descrito no software ALOCA (MOURA FILHO et al., 1995). A quantidade de Al presente na estrutura das goethita foi obtida, por procedimentos químicos. Para hematita, foi utilizada a estimativa calculada pelo uso a equação proposta por SCHWERTMANN & CARLSON (1994) que utiliza o dimensão a , obtida do espectro de DRX. Ambos estão descritos com maiores detalhes no item 2.5.

2.3.4. Estimativa da dimensão média do cristalito (DMC) e microtensões ($\sqrt{\langle e^2 \rangle}$)

Para estimativa da dimensão média dos cristais de goethitas (DMC) e de suas imperfeições estruturais ($\sqrt{\langle e^2 \rangle}$), foram utilizados procedimentos matemáticos de deconvolução da largura de picos específicos dos espectros de DXR, obtidos em amostras de concentrados de óxidos de Fe. Foram utilizados os modelos propostos por HENKE et al. (1978) e KEIJSER et al., (1983), e os planos cristalográficos (110), (111), (020) e (021), referidos neste trabalho como Gt_{110} , Gt_{111} , Gt_{020} e Gt_{021} . O pico referente ao plano (130) foi desconsiderado devido à dificuldade na determinação exata de suas

componentes de Gauss e de Cauchy (η) (utilizado para o cálculo do DMC_a), uma vez que se mostrava parcialmente sobreposto pelo pico Hm_{104} (plano 104 da hematita), nas amostras de coloração avermelhada ou vermelho-amarelada. Para tanto, foi utilizado o software RIETICA e a função de ajuste de forma do reflexo Pseudo-voigt. O efeito instrumental foi removido utilizando-se um espectro padrão, neste caso o quartzo. A DMC dos cristalitos na direção dos eixos a e b foi obtida por meio das equações

$$DMC_a = \frac{1,0954DMC_{110} + 1,8880DMC_{111}}{2},$$

$$DMC_b = \frac{DMC_{020} + 1,9305DMC_{021}}{2}.$$

2.4. Decomposição dos espectros de espectrofotometria de reflectância difusa

Os espectros de ERD foram decompostos utilizando-se 6 (seis) equações Gaussianas, a fim de determinar as posições das bandas compreendidas entre os comprimentos de ondas 300 e 1400 nm.

$$f[R(E)] = \sum_{i=1}^n \frac{h_i}{\exp\left[\frac{E - E_i}{LMA_i}\right]^2 4\ln(2)},$$

em que, R é a reflectância; E , a energia em comprimento de onda (nm); h_i , a altura da i^{th} banda de absorção; E_i , a energia média (nm) da i^{th} banda (posição da banda); e LMA_i , a largura a meia altura da i^{th} banda (nm).

Os espectros foram, primeiramente, transformados por meio da função de Kubelka-Munk $[f(R)=(1-R)^2/2R]$. Foi utilizado o software e o método de interpolação não-linear Quase-Newton STATISTICA (STAT SOFT, 2001). Os valores de R^2 foram todos superiores a 99,90%. As estimativas iniciais dos parâmetros das equações Gaussianas foi realizada em planilha de cálculo EXCEL.

2.5. Substituição isomórfica do Fe por Al (SI)

A determinação da substituição de ferro por alumínio, em óxidos de ferro, foi realizada em amostras concentradas de óxidos de ferro e em argila total. Para os concentrados, foram utilizados os métodos de extração com DCB (MEHRA & JACKSON, 1960), com posterior digestão com HCl concentrado, como também os espectros de DRX.

No primeiro caso, 5 mg de material foram postos, juntamente, com 7 mL da solução de citrato-bicarbonato e 1 g de ditionito de sódio, em tubos de centrífugas. O conjunto permaneceu sob agitação por 24 hs a 150 oscilações por minutos em ambiente isotérmico (25°C), posteriormente, aquecido a 60°C por 1h em banho-maria. Este procedimento foi repetido mais uma vez e, finalmente, o conjunto foi centrifugado para obtenção da solução, na qual foram determinados o ferro e alumínio. O sobrenadado (resíduo) foi lavado por duas vezes com etanol e digerido com 2 mL de HCl concentrado, em banho-maria aquecido a 50°C por 2 hs, para a determinação do Fe residual. Juntamente e com o objetivo de eliminar possíveis contribuições de Al derivado da digestão de alumíniosilicatos amorfos, em um outro conjunto de amostra foram realizadas extrações com citrato-bicarbonato (sem uso de ditionito) e determinado o conteúdo de Al.

A determinação da SI foi também realizada utilizando-se os espectros de difratometria de raios-X. Para isso, aplicaram-se as equações propostas por SCHULZE (1984), para as goethitas e SCHWERTMANN e CARLSON (1994), para as hematitas, que utilizam, como parâmetros, os valores da dimensão da célula unitária c (goethita) e a (hematita), obtidos após o refinamento de suas estruturas, de acordo com RIETVELD (1969), utilizando o software RIETICA (HUNTER & HOWARD, 2000) e a base de dados cristalográficos do MINCRYST (www.database.iem.ac.ru) da goethita, hematita, quartzo, rutílo, anatásio e zircão. O modelo de função de forma de pico utilizado foi pseudo-Voigt (combinação linear da funções de Cauchy e Gauss). No total, foram ajustados, aproximadamente, 30 parâmetros que incluem os da célula unitária, zero 2θ , fator de escala e outros. A largura a meia altura (β) do pico foi modelada a partir de uma função quadrática com três parâmetros refináveis, representados por U , V e W (CAGLIOTI, et al. 1958). Todos os parâmetros da célula unitária foram refinados, seletivamente. A linha de base foi modelada por

uma função polinomial com 4 parâmetros. A função de correção da orientação preferencial não foi aplicado, uma vez que os concentrados de óxidos de Fe não contêm minerais com morfologia que favoreça este aspecto (caulinita). Quanto a qualidade do refinamento, foram observados os índices R e a linha de diferença, os quais representam o desvio entre a difração observada e calculada.

Para as amostras de argila, a determinação da substituição do ferro por alumínio foi realizada por meio de 5 extrações sucessivas com DCB (MEHRA & JACKSON, 1960). Extrações com solução de oxalato ácido de amônio e de citrato-bicarbonado (sem ditionito) foram, também, realizadas em outro grupo de amostras, enquanto os valores de Fe e Al foram utilizados para evitar possíveis contribuições devido a digestões de materiais amorfos, de alumínossilicatos cristalinos e gibbsita.

Em todos os métodos químicos descritos, os teores de Fe e Al foram obtidos por espectrofotometria de absorção atômica. Para o Al, utilizou-se chama derivada da mistura de óxido nitroso e acetileno.

2.6. Microscopia eletrônica

As micrografias em microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas, apenas, em amostras concentradas de óxidos de ferro dos solos amarelos. Para tal, uma pequena quantidade de material foi dispersa em água deionizada, aplicando-se uma seção de 5 min em ultrassom. A secagem de algumas gotas da suspensão foi promovida sobre pequenas redes cobertas por um filme de carbono. A visualização e fotografias digitais foram realizadas, em um MET JEOL JEM-200 CX, operado a 120 kv.

As amostras dos horizontes do perfil PA₁ foram, também, visualizadas em microscopia eletrônica de varredura em vácuo, montadas em pó sobre fita adesiva de cobre e impregnadas com ouro. A micrografias foram realizadas em aparelho FEI QUANTA 200.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Mineralogia de concentrados de óxidos de ferro

Os espectros de difratometria de raios-X (DRX) dos concentrados de óxidos de Fe dos horizontes B e fragipãs são apresentados nas figuras 1 e 2. A DRX revelou a presença de óxidos de ferro de boa cristalinidade (goethita e hematita) e de titânio (anatásio e rutilo) em todos os solos estudados. Foram identificados, também, o quartzo ($d = 0,333$ nm) em quase todas as amostras e, especificamente para o horizonte Bhs e fragipans, o zircão ($d = 0,4428$ nm), cuja presença deve-se à sua alta resistência ao intemperismo.

Os teores de hematitas foram baixos, com máximo de $2,26 \text{ dag kg}^{-1}$ (Quadro 1) nos solos vermelhos, confirmando seu alto poder pigmentante (RESENDE, 1976; BARRÓN & TORRENT, 1986). Os teores de Gt variaram de $0,69$ a $10,01 \text{ dag kg}^{-1}$ (Quadro 2), sendo menores nos perfis derivados dos sedimentos do grupo Barreiras ou da Formação Alter do Chão. Provavelmente, este resultado é função da pobreza de Fe dos sedimentos, proximidade do lençol freático e drenagem deficiente (presença de horizontes coesos, fragipan e duripan), que promovem maior redução do Fe e remoção gradativa do Fe do sistema. Os valores da relação $Gt/(Gt+Hm)$ (de $0,69$ a $1,00$) revelaram o domínio da goethita em todos os solos estudados, mesmo naqueles com coloração avermelhada (Quadro 2).

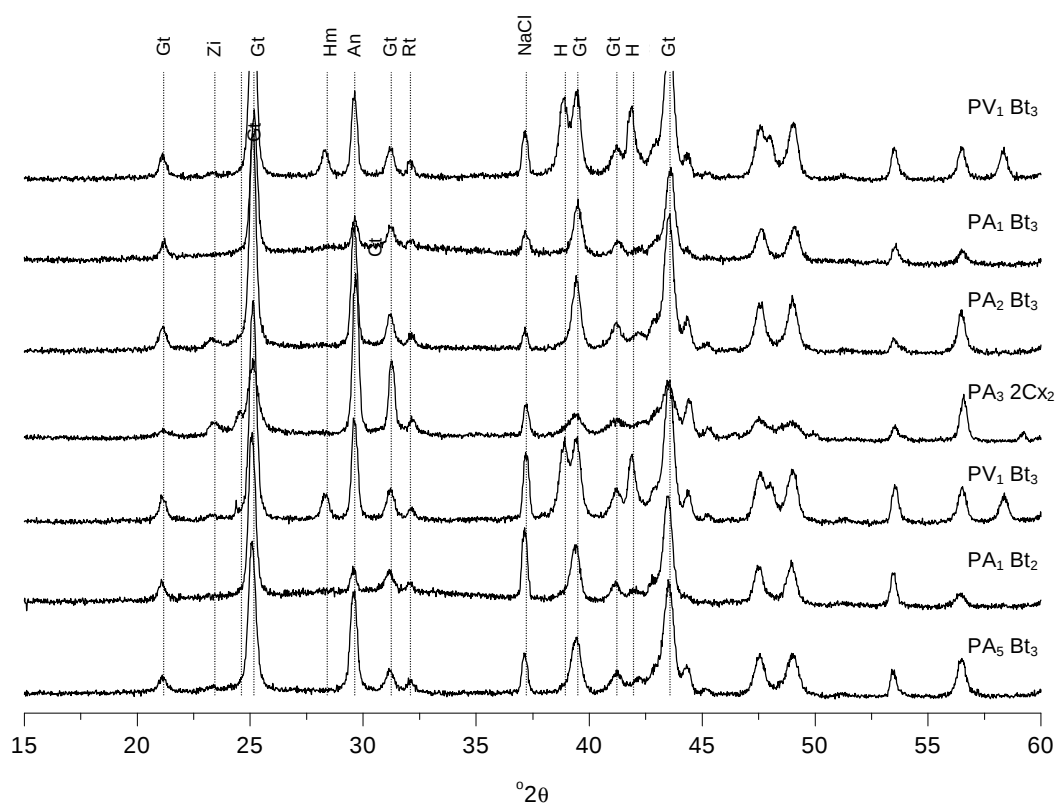


Figura 1: Difratogramas de raios X de concentrado de óxidos de ferro dos horizontes B de alguns solos estudados. Gt = goethita, Hm = hematita; An = anatásio; Rt = rutilo; Qz = quartzo; Zi = zircão; NaCl = padrão interno.

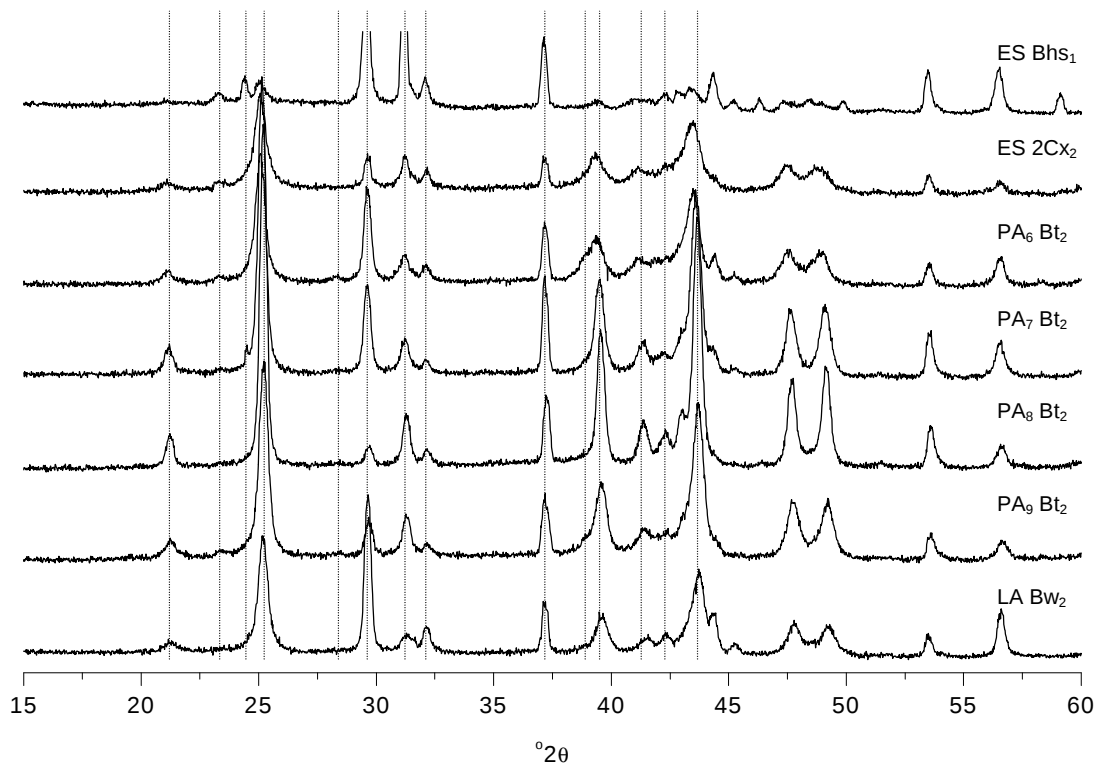


Figura 2: Difratogramas de raios X de concentrado de óxidos de ferro dos horizontes B e fragipan de alguns solos estudados. Gt = goethita, Hm = hematita; An = anatásio; Rt = rutilo; Qz = quartzo; Zi = zircão; NaCl = padrão interno.

Quadro 2: Proporção de goethita e hematita da fração argila, obtidas por meio dos resultados de DCB e ERD e considerando a percentagem de substituição isomórfica de Al nos óxidos

Perfil	Clas.	Hor.	Gt —— dag kg ⁻¹ de argila ——	Hm	$\frac{Gt}{Gt+Hm}$
P ₁	PV ₁	BA	5,03	2,26	0,69
		Bt ₃	5,54	2,18	0,72
P ₂	PA ₁	BA	6,96	0,28	0,96
		Bt ₃	8,88	0,48	0,95
P ₃	PA ₂	BA	2,35	0,08	0,97
		Bt ₃	3,65	0,20	0,95
P ₄	PA ₃	BA	0,69	0,00	1,00
		2Cxf ₂	2,43	0,12	0,95
P ₅	PA ₄	BA	7,47	0,61	0,93
		Bt ₂	10,01	0,65	0,94
P ₆	PV ₂	BA	3,33	1,47	0,69
		Bt ₃	5,30	2,10	0,72
P ₇	ES	Bhs ₁	0,78	0,06	0,92
		2Cx ₂	5,40	0,22	0,96
P ₈	PA ₅	Bt ₃	2,44	0,14	0,95
P ₉	PA ₆	Bt ₂	2,81	0,27	0,91
P ₁₀	PA ₇	Bt ₂	3,12	0,13	0,96
P ₁₁	PA ₈	Bt ₂	3,77	0,15	0,96
P ₁₂	PA ₉	Bt ₂	4,21	0,24	0,95
P ₁₃	LA ₁	Bw ₂	1,94	0,06	0,97

Gt = goethita; Hm = hematita; Clas. = classe de solo segundo nomenclatura do SiBCS.

Os valores de largura a meia altura (LMA) para os picos (110), (111) e (130) da goethita variaram de 0,163 a 0,462; 0,257 a 0,702; e 0,2193 a 0,7426 (todos em °2θ), respectivamente, sugerindo variação no tamanho e, ou grau de cristalinidade das goethitas dos solos estudados. De acordo com FITZPATRICK e SCHWERTMANN (1982) a LMA₁₁₁ da Gt pode ser utilizada como indicativo do grau de cristalinidade do mineral, estando os menores valores associados a Gt de maior cristalinidade, com menor presença de Al na estrutura (menor SI). MELO et al. (2001) obtiveram significativa correlação ($r = 0,89^{0,1\%}$) entre os valores de SI e LMA₁₁₁ para Gt de diferentes classes de solos brasileiros. Contudo, tal correlação não foi obtida no presente trabalho, indicando que outros fatores estão interferindo em sua cristalinidade.

3.2. Extração com DCB e oxalato ácido de amônio

Os teores de Fe extraídos por meio do tratamento de ditionito-citrato-oxalato (Fe_{DCB}) variaram de 0,61 a 8,01 dag kg⁻¹ de argila (Quadro 3). Os menores teores foram observados nos solos localizados nas áreas planas, às

vezes depressionais, dos tabuleiros, cujo material de origem refere-se aos sedimentos do Grupo Barreiras (perfis PAC, PA₂, PA₃, PA₅, PA₆, PA₇, PA₈ e PA₉) ou sedimentos correlatos (perfil LA₁; Formação Alter do Chão). Desses, o Espodossolo (ES), provavelmente em razão de sua drenagem deficiente e translocação dos colóides (favorecida pela textura arenosa), apresentou valor ainda, mais baixo de 0,76 dag kg⁻¹ para o horizonte eluvial. Para aqueles perfis localizados em topo e terço superior de encosta de relevo suave-ondulado (PA₁, PA₄, PV₁ e PV₂) os teores de Fe_{DCB} mostraram-se mais elevados, variando em torno de 4 a 8 dag kg⁻¹, sendo derivados de materiais do Pré-Cambriano, ainda que não se descarte mistura com os sedimentos do Barreiras.

Com exceção dos Espodossolos, cerca de 50% do total de Fe_{DCB} foi removido na primeira extração, sugerindo alta resistência à redução dos óxidos de ferro, mostrando-se maior para as amostras amareladas, nas quais 33% do Fe, em média, foram removidos nas quatro ultimas extrações. De acordo com TORRENT et al. (1987) e FONTES (1988), a ocorrência de maior substituição de Fe por Al nas goethitas do que nas hematitas é a principal razão da alta resistência à extração de Fe por processos redutivos. Corroborando os resultados desses autores, foi verificada correlação negativa e altamente significativa entre os valores de substituição isomórfica (SI) (Quadro 4) e Fe_{DCB} da primeira extração ($r = -0,85^{0,1\%}$).

Para os horizontes fragipãs do ES e PA₃, embora amarelados, cerca de 85% do Fe_{DCB} foram removidos na primeira extração, sugerindo que a goethita desses solos não deve apresentar alta substituição por Al; contudo, não concordam com a SI determinada de 0,56 mol mol⁻¹ (Quadro 4). Esta discrepância deve-se, possivelmente, à superestimativa da SI em razão da presença de compostos de Al de baixa cristalinidade, comuns nos fragipãs no Brasil e no mundo (BOULET et al., 1998), sugerindo a participação destes compostos em sua cimentação. A falta de correlação entre os valores de Fe_{DCB} e Al_{DCB} da primeira extração ($r = -0,19ns$) também sugere a presença de compostos de Al altamente solúveis em DCB, podendo ser aluminossilicatos amorfos ou materiais “tipo” imogolita ou alofana.

Quadro 3: Teores de Fe e Al obtidos em seis extrações sucessivas com ditionito-citrato-bicarbonato (Fe_{DCB} e Al_{DCB}), em seis extrações sucessivas de citrato-bicarbonato (Fe_{CB} e Al_{CB}), uma extração com oxalato de amônio (Fe_{OX} e Al_{OX}), e algumas relações entre elas

Perfil	Clas.	Hor.	Extrações				Extrações				Fe _{CB}	Al _{CB}	Fe _{OX}	Al _{OX}	Fe _{OX} Fe _{DCB}	Al _{OX} Al _{DCB}	Al _{OX} Fe _{OX}
			1 ^a	2 ^a	3 ^a - 6 ^a	Σ*	1 ^a	2 ^a	3 ^a - 6 ^a	Σ ^{1/}							
			dag kg ⁻¹ de Fe _{DCB}				dag kg ⁻¹ de Al _{DCB}				dag kg ⁻¹						
P ₁	PV ₁	BA	3,22	1,24	1,51	5,97	0,24	0,20	0,38	0,82	0,07	0,15	0,14	0,25	0,02	0,31	1,81
		Bt ₃	2,85	1,12	2,31	6,28	0,36	0,24	0,69	1,29	0,06	0,24	0,07	0,21	0,01	0,16	3,00
P ₂	PA ₁	BA	1,68	1,24	2,27	5,19	0,34	0,24	0,53	1,10	0,08	0,10	0,13	0,11	0,03	0,10	0,83
		Bt ₃	2,01	1,59	3,20	6,80	0,41	0,28	0,72	1,41	0,05	0,16	0,05	0,22	0,01	0,15	4,69
P ₃	PA ₂	BA	0,91	0,48	0,24	1,63	0,23	0,14	0,12	0,49	0,08	0,08	0,08	0,14	0,05	0,28	1,63
		Bt ₃	1,17	0,61	0,89	2,67	0,32	0,19	0,26	0,77	0,05	0,15	0,06	0,20	0,02	0,27	3,50
P ₄	PA ₃	BA	0,35	0,22	0,05	0,62	0,61	0,11	0,11	0,83	0,19	0,95	nd	nd	nd	nd	nd
		2Cxf ₂	1,72	0,19	0,08	1,98	0,80	0,07	0,05	0,92	0,57	0,75	0,84	0,61	0,74	0,66	0,73
P ₅	PA ₄	BA	2,34	1,40	2,38	6,12	0,36	0,19	0,43	0,98	0,06	0,04	0,07	0,09	0,01	0,09	1,21
		Bt ₂	2,57	1,23	4,21	8,01	0,40	0,15	0,76	1,31	0,06	0,04	0,04	0,12	0,004	0,09	3,31
P ₆	PV ₂	BA	2,93	0,69	0,45	4,07	0,22	0,10	0,10	0,43	0,04	0,05	0,06	0,10	0,02	0,23	1,59
		Bt ₃	3,19	1,21	1,79	6,19	0,18	0,17	0,33	0,68	0,05	0,04	0,05	0,09	0,01	0,13	1,71
P ₇	ES	Bhs ₁	0,61	0,10	0,05	0,76	4,39	0,27	0,25	4,91	0,84	5,40	nd	nd	nd	nd	nd
		2Cx ₂	2,35	0,30	0,16	2,81	2,12	0,12	0,21	2,45	0,70	1,13	1,15	1,38	0,69	0,56	1,20
P ₈	PA ₅	Bt ₃	0,94	0,32	0,53	1,79	0,31	0,09	0,18	0,58	0,03	0,17	0,04	0,22	0,03	0,39	5,12
P ₉	PA ₆	Bt ₂	1,98	0,30	0,16	2,44	0,36	0,07	0,07	0,50	0,09	0,24	0,16	0,19	0,07	0,37	1,18
P ₁₀	PA ₇	Bt ₂	1,07	0,33	0,90	2,29	0,34	0,13	0,21	0,68	0,05	0,21	0,06	0,18	0,03	0,26	2,78
P ₁₁	PA ₈	Bt ₂	1,17	0,42	1,13	2,73	0,34	0,15	0,26	0,76	0,06	0,16	0,06	0,15	0,02	0,20	2,45
P ₁₂	PA ₉	Bt ₂	2,33	0,21	0,58	3,12	0,60	0,14	0,21	0,95	0,08	0,27	0,11	0,19	0,04	0,20	1,68
P ₁₃	LA ₁	Bw ₂	0,64	0,22	0,37	1,23	0,34	0,06	0,16	0,56	0,11	0,13	0,16	0,20	0,15	0,36	1,21

^{1/} Soma das 6 extrações com DCB na fração argila

nd = não determinado

A melhora da correlação entre as extrações posteriores (para 2ª extração, $r = 0,66^{0,1\%}$; demais extrações, $r = 0,94^{0,1\%}$) demonstra uma dependência entre os teores destes elementos, devido à presença de óxidos com alta concentração de Al estrutural.

Tais resultados estão em consonância com NORTON et al. (1984) que descreveram a ocorrência de fragipãs de Ohio (EUA) como, possivelmente, decorrentes da presença de hidroaluminossilicatos solúveis em DCB, que agem como cimentantes (forma de pontes) entre as partículas do solo. Da mesma forma, com KARATHANASIS (1989) que, apoiado em dados termodinâmicos, propôs que os cimentantes em fragipãs de Kentucky (EUA) seriam aluminossilicatos amorfs de composição variada.

Os teores de ferro extraído por oxalato de amônio (Fe_{OX}) mostraram-se maiores nos fragipãs e nos horizontes mais superficiais (BA). Aliado aos valores da relação Fe_{OX}/Fe_{DCB} , estes resultados indicam maior participação relativa das formas de Fe menos cristalinas. Para os Argissolos, foram obtidas menores relações (menores que 0,05), indicando a participação das formas cristalinas (hematitas e goethitas, confirmadas pelos espectros de DRX) em sua constituição. A relação de 0,15 para o solo LA é, possivelmente, função de maiores processos redutivos do Fe (SCHWERTMANN, 1985) conferidos pelo ambiente úmido, em que se encontra este solo (Amazonas). Resultados semelhantes foram obtidos por MOREAU (2001), MELO et al. (2001) e KER (1995) para Latossolos, Argissolos e Espodossolos do Brasil.

O Fe_{OX} apresentou correlação significativa ($r = 0,99^{0,1\%}$) com os teores de Fe extraídos por citrato-bicarbonato (Fe_{CB}), sugerindo que estes extratores removem formas semelhantes de Fe (FERNANDES, 2000). Resultados semelhantes foram encontrados entre o Al_{OX} e o Al_{CB} ($r = 0,96^{0,1\%}$).

Os valores de Al_{DCB} variaram de acordo com a classe de solo. Os maiores valores foram observados, para os horizontes espódicos (Bhs) e fragipã do Espodossolo e os menores para os Argissolos e Latossolos (Quadro 3). Subtraindo os valores de Al_{DCB} de Al_{CB} , observa-se que os primeiros são compostos predominantemente por formas amorfas e, ou complexos organo-Al. Em média, 84% do total de alumínio foram removidos na 1ª extração nos Espodossolos, valor este bem superior ao dos Argissolos (43%). Para os Argissolos e Latossolos, o Al_{DCB} foi continuamente liberado por extrações sucessivas, sugerindo dissoluções de minerais aluminossilicatados,

provavelmente, caulinitas de menor tamanho ou menor cristalinidade (FONTES & WEED, 1991), e a presença de óxidos de Fe com Al estrutural altamente resistentes, conforme descrito anteriormente.

3.3. Substituição isomórfica do Fe por Al

A substituição isomórfica de Fe por Al na estrutura dos óxidos de ferro (SI) foi determinada aplicando-se técnicas de DRX e procedimentos químicos de dissolução específica, por meio de extrações sucessivas com ditionito-citrato-bicarbonato. O DCB foi utilizado, baseando-se na premissa de que esta metodologia é específica para a remoção de óxidos de elementos passíveis de redução, neste estudo, os óxidos de Fe. Dessa forma, o Al determinado durante a extração estaria na estrutura destes minerais, como elemento substituinte do Fe (Al estrutural) (BIGHAM et al., 1978). Sua extração foi realizada em amostras de concentrados de óxidos de Fe e argila. Para todos os casos, antes do cálculo da SI, os valores de Al_{DCB} e Fe_{DCB} foram previamente corrigidos, por meio da subtração do Al_{CB} ou Al_{OX} e Fe_{OX} ou Fe_{CB} , evitando possíveis interferência de outras fontes indesejadas de Al e Fe, como formas amorfas Fe ou Al, aluminossilicatos de baixa cristalinidade e gibbsita (CURI, 1983; FONTES & WEED, 1991).

Os procedimentos químicos resultaram em diferentes valores de SI para a mesma amostra. Em geral, sua determinação em concentrados de óxidos de Fe conduziu a valores foram inferiores aos obtidos pelos outros procedimentos (DRX e extração química na argila), possivelmente, em função da ineficiência do procedimento para este tipo de amostra. Este fato é mais bem compreendido, observando-se os valores de Fe que permaneceram na amostra após as extrações com DCB (Fe_r), extraídos por digestão por HCl concentrado, cujos valores variaram de 4 a 31% do total extraído (DCB+HCl).

Dessa forma, para uma melhor estimativa da SI, optou-se por extração na fração argila. Para os Argissolos, os valores variaram de 0,15 a 0,41 mol mol⁻¹, com média de 0,27 mol mol⁻¹, sendo maiores para os solos de coloração amarelada, sugerindo a presença de goethita com alta SI. Estes resultados, estão de acordo com aqueles encontrados por outros autores, em solos brasileiros, determinados diretamente (procedimentos químicos) ou indiretamente (uso da DRX) (CURI & FRANZMEIER, 1984;

Quadro 4: Substituição por Al determinada após extração com DCB, em concentrados de óxidos de Fe e na fração argila, e por meio do uso da equação de SCHULZE (1984) e SCHWERTMANN et al. (1979); e parâmetros “c” e “a” da célula unitária da goethita e hematita, respectivamente

Nº	Perfil	Hor.	Procedimentos químicos			Fe _r ^{1/}	Difratometria de raios X		"c"	"a"
			Conc. de óxidos	Argila ^{2/}	Argila ^{3/}	%	Goethita ^{4/}	Hematita ^{5/}	Gt _{ox}	Hm _{ox}
			mol mol ⁻¹			mol mol ⁻¹				
2	PV ₁	BA	0,11	0,19	0,17	7	0,22	0,06	2,985	5,029
5		Bt ₃	0,11	0,26	0,27	13	0,22	0,05	2,985	5,030
8	PA ₁	BA	0,16	0,29	0,29	12	0,23	nd	2,985	nd
11		Bt ₃	0,30	0,28	0,27	31	0,23	nd	2,984	nd
14	PA ₂	BA	0,20	0,35	0,32	5	0,22	nd	2,985	nd
17		Bt ₃	0,17	0,33	0,31	5	0,23	nd	2,985	nd
20	PA ₃	BA	0,12	0,00	nd	5	0,26	nd	2,979	nd
23		2Cxf ₂	0,13	0,20	0,36	8	0,24	nd	2,982	nd
42	PA ₄	BA	0,49	0,24	0,23	11	0,21	nd	2,987	nd
46		Bt ₂	0,26	0,25	0,24	22	0,21	nd	2,988	nd
32	PV ₂	BA	0,10	0,16	0,15	9	0,21	0,05	2,987	5,031
35		Bt ₃	0,11	0,18	0,17	8	0,22	0,02	2,986	5,034
58	PAC	Bhs ₁	0,09	0,00	nd	6	0,23	nd	2,985	nd
61		2Cx ₂	0,10	0,56	0,57	8	0,20	nd	2,989	nd
86	PA ₅	Bt ₃	0,16	0,32	0,30	9	0,24	nd	2,982	nd
87	PA ₆	Bt ₂	0,11	0,19	0,22	8	0,22	nd	2,986	nd
88	PA ₇	Bt ₂	0,20	0,31	0,32	15	0,26	nd	2,979	nd
89	PA ₈	Bt ₂	0,16	0,32	0,32	13	0,25	nd	2,981	nd
90	PA ₉	Bt ₂	0,15	0,32	0,34	9	0,28	nd	2,975	nd
91	LA ₁	Bw ₂	0,16	0,42	0,41	13	0,33	nd	2,967	nd

^{1/} Percentagem de ferro que permaneceu nos concentrados após o ataque de DCB.

^{2/} Eliminando o ferro e alumínio extraídos por citrato-bicarbonato.

^{3/} Eliminando o ferro e alumínio extraídos por oxalato.

^{4/} De Schulze (1984): mol%Al = 1730-572c.

^{5/} De Schwertmann et al. (1979): mol % Al=647(5,0376-a).

nd - não detectado.

FABRIS et al., 1985; FONTES & WEED, 1991; KER, 1995; MELO et al., 2001; MUGGLER et al., 2001).

Em geral, os altos valores de SI sugerem um ambiente de acentuada intemperização, não hidromórfico (exceto os Espodossolos) e sob condições de baixo pH (alta atividade de Al) (FITZPATRICK & SCHWERTMANN, 1982), coerente com as atuais condições ambientais das diferentes regiões de coleta dos perfis. A SI de $\sim 0,41 \text{ mol mol}^{-1}$ do perfil de Latossolo foi superior a $0,33 \text{ mol mol}^{-1}$ (provável limite máximo tolerado pela estrutura da goethita) (THIEL, 1963; SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989), refletindo a possibilidade de solubilização de outras fontes de Al com o DCB e insolúveis em citrato-bicarbonato e oxalato, como, por exemplo, gibbsita, confirmada por DRX em amostras de argila desferrificadas (dados não apresentados). Contudo, valores superiores a este limite têm sido mencionados na literatura. Brenevoi e Furmakova (1975), citados por FEY e DIXON (1981), reportaram valores de $0,47 \text{ mol mol}^{-1}$ para goethitas sintetizadas a partir de soluções sulfatadas. FEY e LE ROUX (1977) encontraram, em alguns Oxisols, valores de $0,46 \text{ mol mol}^{-1}$ após correção com o Al removido por solução de oxalato de amônio. Tal fato sugere que as propriedades cristal químicas dos óxidos sintetizados não condizem com materiais pedogenéticos, possivelmente, devido à grande diversidade de ambientes no solo.

Os valores de SI, determinados por DRX (SI_{DRX}), foram maiores para as goethitas do que para as hematitas, coerentes com resultados disponíveis na literatura no Brasil (FONTES & WEED, 1991; MELO et al., 2001; MUGGLER et al., 2001). Considerando os solos goethíticos, foram observados menores os valores de SI_{DRX} em relação àqueles determinados pelos procedimentos químicos na argila, sugerindo que a aplicação de equação de SCHULZE (1984) em amostras naturais deve ser cautelosamente realizada. SCHWERTMANN & CARLSON (1991), ressaltando a necessidade de demonstrar a existência de relações entre as goethitas naturais e aquelas obtidas em laboratório, propuseram uma nova equação, obtida por ajuste do parâmetro "c" com a SI de 75 amostras naturais. A aplicação desta equação (dado não apresentado) também gerou resultados inferiores aos obtidos no presente trabalho. Dessa forma, tornaram-se necessários novos estudos, buscando o entendimento entre o tamanho da célula unitária (parâmetros a, b e c) e a substituição isomórfica por Al em ambientes naturais.

3.4. Propriedades cristalográficas da goethita

Em geral, os modelos matemáticos geraram valores distintos de DMC para o eixo cristalográfico “a” e “b” (DMC_a e DMC_b) (Quadro 5). Para a maioria das amostras, o DMC_a determinado de acordo com HENKE et al. (1978) foi superior ao obtido, segundo KEIJSER et al. (1983). Para o DMC_b não foi observada esta tendência, sendo que seus valores mostraram-se equivalentes entre os modelos aplicados. A relação entre valores de DMC_a e DMC_b próxima de 1 sugere um crescimento similar, ao longo dos eixos cristalográficos. Os valores de 1,6 são ainda bem inferiores aos valores esperados para uma morfologia aciculada, sendo a forma aproximadamente esférica a mais comum nas goethitas de solo (SCHWERTMANN, 1988). Esta forma isodimensional foi, também, identificada por FONTES e WEED (1991) para as goethitas de Latossolos da região do Triângulo Mineiro.

As micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV) confirmaram esta forma isodimensional para as goethitas dos solos estudados, que apresentaram bordas serrilhadas, possivelmente, em razão do pré-tratamento com NaOH 5 M (Figura 3). Nas micrografias, identificaram-se aglomerados de composição indefinida, de forma esférica e DMC médio de 10 nm (Figura 3). De acordo com os resultados de KÄMPF & SCHWERTMANN (1982) e em razão de não se observar picos nos espectros de DRX, é possível que estes materiais sejam resíduos amorfs de composição silicatadas ou aluminossilicatadas da dissolução da caulinita.

A estimativa da superfície específica (SE) (Quadro 5), segundo HENKE et al. (1978) e KEIJSER et al. (1983), apresenta pequena variação, com média geral de $23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Os resultados obtidos de acordo com HENKE et al. (1978) apresentaram correlação significativa com o DMC_a ($r = -0,96^{0,1\%}$), DMC_b ($r = -0,91^{0,1\%}$) e com $\sqrt{\langle e^2 \rangle}$ ($r = -0,61^{0,1\%}$) do plano (110), sugerindo contribuição do tamanho da partícula e das imperfeições cristalográficas nos valores da superfície específica. As maiores SE e menores DMC e $\sqrt{\langle e^2 \rangle}$ foram observadas nos materiais do fragipãs, confirmando 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. Isto pode ser devido ao ambiente rico em Si, típico do fragipã, que pode retardar a cristalização das goethitas, possibilitando a entrada do Al em sua estrutura.

Quadro 5: Diâmetro médio do cristalito (DMC), microtensões ($\sqrt{\langle e^2 \rangle}$), superfície específica (SE) e relação DMC_a/DMC_b da goethita determinados por dois modelos matemáticos

Perfil	Hor.	Tamanho médio dos cristalitos da goethita				Keijser		SE		DMC _a	
		Henke		Keijser		$\sqrt{\langle e^2 \rangle}$		Henke	Keijser	Henke	Keijser
		DMC _a	DMC _b	DMC _a	DMC _b	(1 1 0)	(1 1 1)				
		nm						m ² g ⁻¹			
PV ₁	BA	61	44	55	34	0,0029	0,0017	19	23	1,4	1,6
	Bt ₃	62	50	57	42	0,0029	0,0019	18	20	1,2	1,4
PA ₁	BA	64	47	42	36	0,0000	0,0000	18	25	1,4	1,1
	Bt ₃	61	60	50	30	0,0023	0,0017	16	26	1,0	1,7
PA ₂	BA	63	61	46	33	0,0026	0,0000	16	26	1,0	1,4
	Bt ₃	67	48	42	52	0,0009	0,0000	18	21	1,4	0,8
PA ₃	BA	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	2Cxf ₂	36	24	20	39	0,0000	0,0000	33	36	1,5	0,5
PA ₄	BA	58	44	54	33	0,0030	0,0015	20	16	1,5	0,8
	Bt ₂	61	44	47	33	0,0027	0,0017	18	14	1,3	0,4
PV ₂	BA	60	39	52	66	0,0033	0,0019	19	24	1,4	1,6
	Bt ₃	62	48	54	120	0,0022	0,0009	19	24	1,4	1,6
PAC	Bhs ₁	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	2Cx ₂	27	23	17	36	0,0000	0,0000	41	45	1,2	0,5
PA ₅	Bt ₃	53	39	38	40	0,0026	0,0000	22	25	1,3	0,9
PA ₆	Bt ₂	36	24	22	128	0,0000	0,0000	33	26	1,5	0,2
PA ₇	Bt ₂	58	42	37	44	0,0000	0,0003	20	24	1,4	0,8
PA ₈	Bt ₂	76	56	58	60	0,0019	0,0007	15	17	1,4	1,0
PA ₉	Bt ₂	42	30	29	23	0,0019	0,0008	28	38	1,4	1,3
LA ₁	Bt ₂	35	27	21	38	0,0000	0,0000	33	37	1,3	0,6

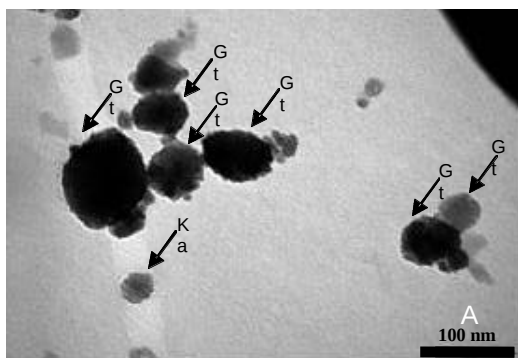
nd - não determinado devido a baixa definição de alguns picos do espectro de DRX.

De acordo com SCHWERTMANN (1988), as goethitas com alta SI apresentam menores DMC e, conseqüentemente, maiores SE.

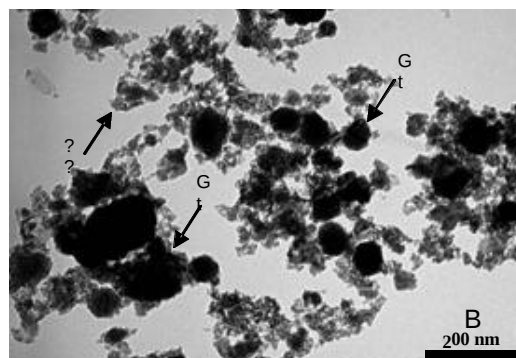
Os valores da substituição isomórfica de Fe por Al, determinada quimicamente na fração argila (Quadro 4), apresentaram significativa relação com as dimensões *a*, *b* e *c* da célula unitária da goethita. Concordando com os resultados de SCHULZE (1984) e SCHWERTMANN e CARLSON (1994), os melhores ajustes foram encontrados para as dimensões “*b*” e “*c*”. De acordo FEY e DIXON (1981) e SCHULZE (1984), o pior ajuste para “*a*” pode ser decorrente de possíveis imperfeições neste eixo cristalográfico (visualizado pelo maior afastamento da linha de Vegard), promovidas por um grupo OH adicional na estrutura da goethita. FEY e DIXON (1981) descreveram ainda que tais imperfeições podem ter sido induzidas pelo procedimento de síntese. Eles observaram que as goethitas produzidas na temperatura ambiente apresentaram maiores valores de “*a*” que aquelas produzidas a 70°C. Dessa forma, a variação nas dimensões da célula unitária poderia refletir as condições de formação da goethita (HAZEMANN et al., 1991; SCHWERTMANN & CARLSON, 1994).

SCHULZE (1984) e SCHWERTMANN e CARLSON (1994) descrevem a dimensão “*c*” como a mais sensível para a estimativa da substituição isomórfica de Fe por Al em goethitas, o que foi confirmado nos resultados do presente trabalho. Por outro lado, devido a seu excelente ajuste (Fig. 4), a dimensão “*b*” também pode ser utilizada para este fim. SCHWERTMANN e CARLSON (1994) já relataram esta possibilidade de uso, caso mais picos fossem utilizados em sua determinação. Assim, é provável que os excelentes ajustes obtidos sejam conseqüência do uso de todo o espectro de DRX (na faixa de 15 a 80 °2 θ) na estimativa das dimensões da célula unitária, por meio do ajuste de Rietveld (RIETVELD, 1969).

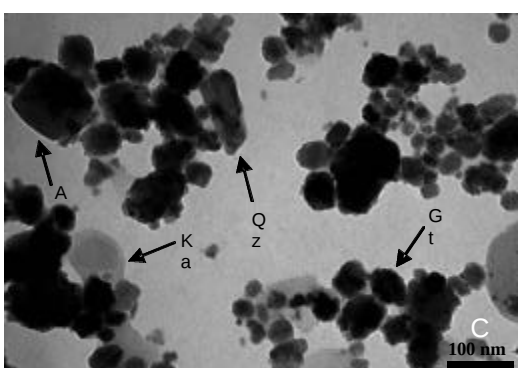
Os valores de declividade das curvas das dimensões “*a*”, “*b*” e “*c*” diferem daqueles obtidos segundo a lei de Vegard (Quadro 6). Este resultado indica uma diminuição da célula unitária pela incorporação de Al, porém inferior ao obtido por SCHWERTMANN e CARLSON (1994) para solos tropicais, enquanto os interceptos apresentam-se semelhantes (Fig. 5). Dessa forma, as goethitas dos solos derivados dos sedimentos do Grupo Barreiras e correlatos apresentaram um ambiente peculiar de formação. Em concordância, observam-se os baixos valores de largura a meia altura (LMC) dos picos,



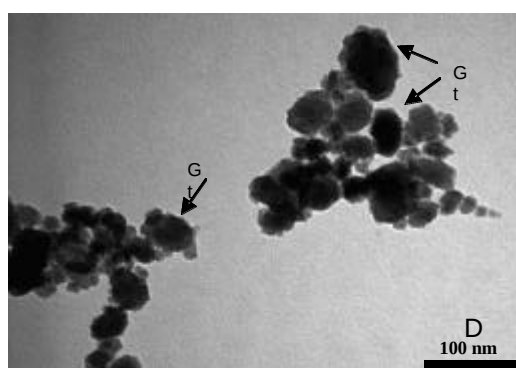
PA₁ horizonte BA



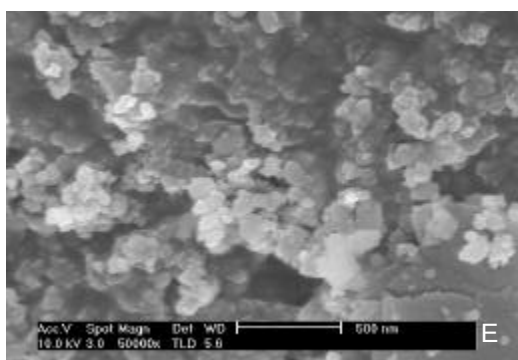
PA₁ horizonte Bt₃



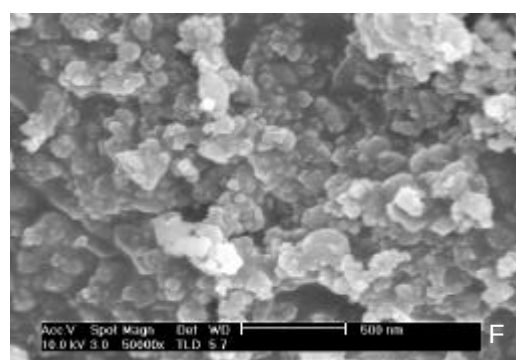
PA₅ horizonte Bt₃



PA₇ horizonte Bt₂



PA₁ horizonte BA



PA₁ horizonte Bt₃

Figura 3: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) (imagens de A até D) e de varredura (MEV) (imagens E e F) de concentrados de óxidos de ferro de alguns horizontes de alguns solos amarelos estudados (goethitas).

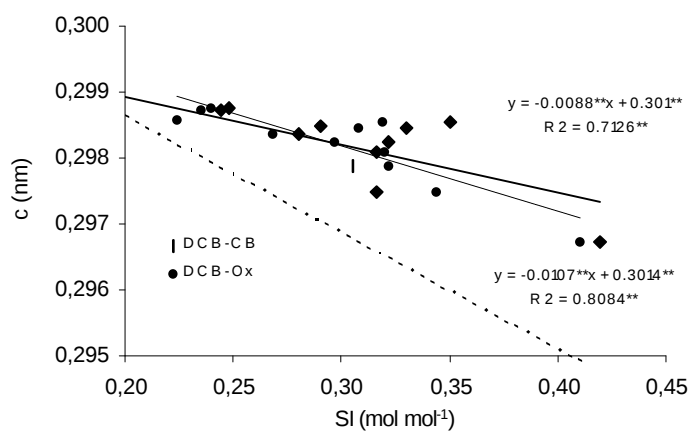
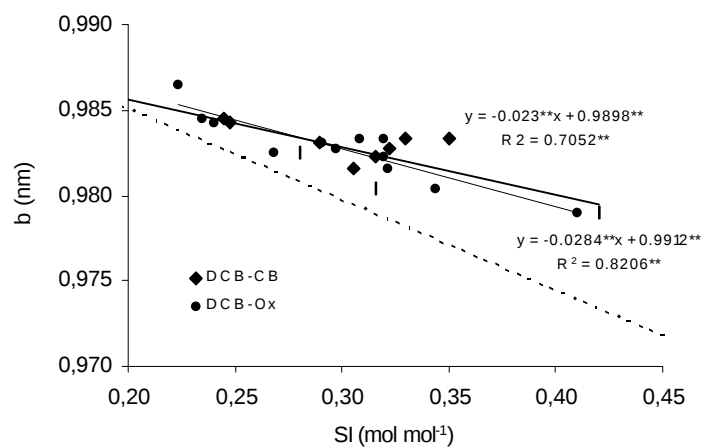
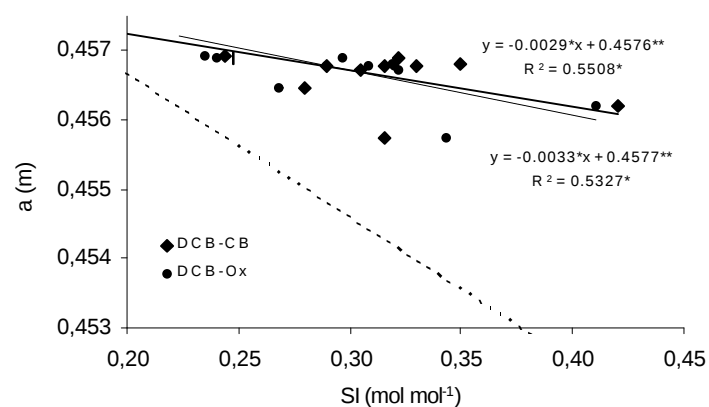


Figura 4: Dimensões da célula unitária da goethita em função da substituição isomórfica por Al, para amostras de solos com coloração amarelada.

Quadro 6: Relações lineares entre os parâmetros da célula unitária e substituição de Fe por alumínio de goethitas de solo e sintética

Grupo de amostra	n	Amplitude de Al subst. <i>mol mol⁻¹</i>	Var.	Interc. <i>nm</i>	decliv. (x10 ²)	R ²
Acúmulos de óxidos de Fe em solos arenosos (Espanha) ^{1/}	7	0,14-0,29	d ₁₁₁	0,2442	-0,57	-0,82
Minério, Finlândia ^{2/}	30	0,02-0,19	a	0,4617	-1,10	-0,90
			b	0,9969	-3,30	-0,94
			c	0,3020	-0,90	-0,95
Solos Tropicais						
a) África do Sul, Nigéria, Brasil, Índia e Nova Caledônia ^{2/}	84	0,01-0,32	a	0,4610	-1,10	-0,68
			b	0,9970	-5,90	-0,94
			c	0,3026	-2,07	-0,98
b) Brasil (o presente trabalho)	12		a	0,4577	-0,33	-0,53
			b	0,9912	-2,84	-0,82
			c	0,3014	-1,07	-0,71
Lei de Vegard	-	0-100	c	0,3022	-1,76	-1,00

^{1/} BARRAL SILVA e RIVERA (1987); ^{2/} SCHWERTMANN e CARLSON (1994).

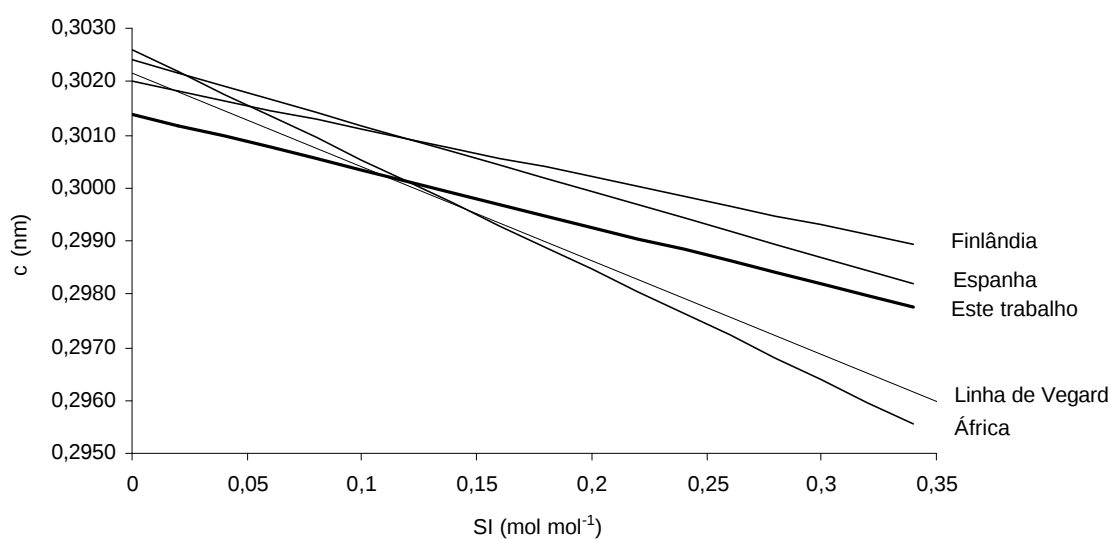


Figura 5: Comparação entre os valores do parâmetro “c” da célula unitária e substituição isomórfica de Fe por Al de goethita de doze amostras de solos de cor amarelada (ausência de hematita confirmada por DRX). A linha pontilhada representa a lei de Vegard, linha contínua e mais grossa, representa os resultados do presente trabalho.

em relação aos esperados para goethita com semelhante conteúdo de SI. Para LMC₁₁₀, obteve-se o valor médio de $0,246 \pm 0,089$ °2 θ , inferior àquele obtido por SCHWERTMANN e CARLSON (1994), de $0,50 \pm 0,15$ °2 θ , sugerindo a presença de partículas de dimensões superiores para a mesma SI.

3.5. Relação da substituição por Al e parâmetros cristalográficos com a posição das bandas dos espectros de ERD

Os espectros de ERD, transformados a partir da equação de Kubelka-Munk, foram ajustados por meio de seis equações gaussianas e a posição das bandas ${}^4E({}^4D)$, $({}^4E; {}^4A_1)$, EPT_2 , EPT_1 , 4T_2 e 4T_1 foi obtida de acordo com SCHEINOST et al. (1999). Vários estudos demonstram que variações na posição e intensidade podem ser consequência de mudanças no tamanho da partícula (MORRIS et al., 1992), substituição por Al (BARRÓN & TORRENT, 1984; SCHEINOST et al., 1999), presença de P estrutural (GÁLVEZ et al., 1999) e outras.

Foi observada relação significativa entre a posição da banda 4T_1 e a substituição isomórfica de Fe por Al nas goethitas. As partículas com maior substituição por Al apresentam mudança para campos de menor energia (Fig. 6), uma vez que a entrada do Al na estrutura dos hidróxidos de Fe promovem alterações na ligação e na forma (menor simetria) dos octaedros $Fe(O, OH)_6$ (MANCEAU & COMBES, 1988; BURNS, 1993). Resultados semelhantes foram descritos por SCHEINOST et al. (1999), sendo as curvas de reflectância determinadas no presente estudo similares às descritas pelos referidos autores, com pequenas variações, provavelmente, devido às amplitudes dos valores de substituição por Al. Novamente, foram excluídos os dados dos Espodossolos e dos solos avermelhados, por não representarem a “real” SI da goethita (razões descritas anteriormente).

A equação linear (Fig. 6) apresenta intercepto (11.089 cm^{-1}) semelhante ao descrito por SCHEINOST et al. (1999), de 10.588 cm^{-1} . Contudo, o parâmetro que representa a inclinação apresenta-se maior (2.909 cm^{-1} contra 1.333 cm^{-1}). Tal fato é devido, possivelmente, à diferença no tamanho das partículas. O autor trabalhou com goethitas sintéticas, cujas dimensões variaram de ~200 a ~1800 nm, bem superiores às observadas no presente trabalho. Não foi verificada relação da substituição isomórfica por Al com a

posição das outras bandas do espectro, nem com a banda 4T_2 , conforme descrito por MORRIS et al. (1992) e SCHEINOST et al. (1999).

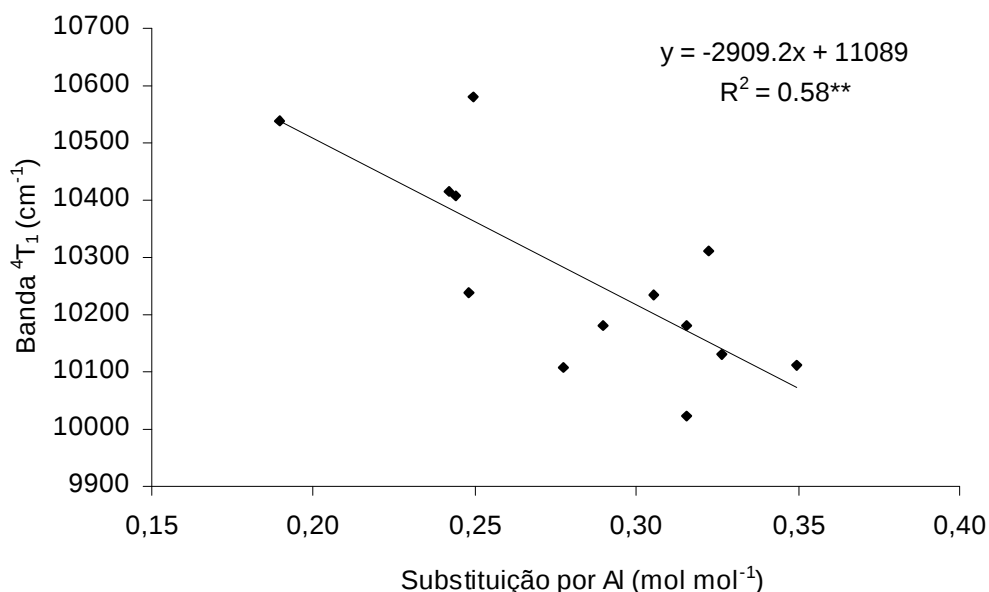


Figura 6: Relação entre posição da banda 4T_1 (mudança para posições menos energética) e o aumento da substituição isomórfica de Fe por Al em goethitas.

BUCKINGHAM e SOMMER (1983) descreveram que a posição da banda 4T_1 está relacionada à redução na dimensão média das partículas e na distância do Fe-(O,OH). MORRIS et al. (1992) confirmaram tais resultados por meio de uma relação linear a posição de 4T_1 e o inverso da quinta potência dos valores da dimensão média do cristalito no eixo “a” (DMC_a) para hematitas. Contudo, o intercepto e a declividade das regressões variaram entre as diferentes séries de minerais sintetizados.

TORRENT e BARRON (2003) reportaram outras relações entre as posições de bandas do espectro de ERD e propriedades cristalográficas de óxidos de Fe (hematita). Por exemplo, matiz e SE com a posição da banda ~545 nm. No presente estudo, foram observadas relações significativas entre a posição da banda ${}^4E^4A_1$ e as dimensões “a” ($r = 0,70^{5\%}$), “b” ($r = 0,76^{1\%}$) e “c” ($r = 0,76^{1\%}$) da célula unitária, e a posição da banda 4T_1 com os diâmetros médios do cristalito para eixos cristalográficos “a” ($r = 0,76^{1\%}$) e “b” ($r = 0,79^{1\%}$), como também com o matiz Munsell do concentrado de Fe ($r = 0,63^{5\%}$). Estas e outras correlações são demonstradas, em forma de regressões lineares, na Figura 7.

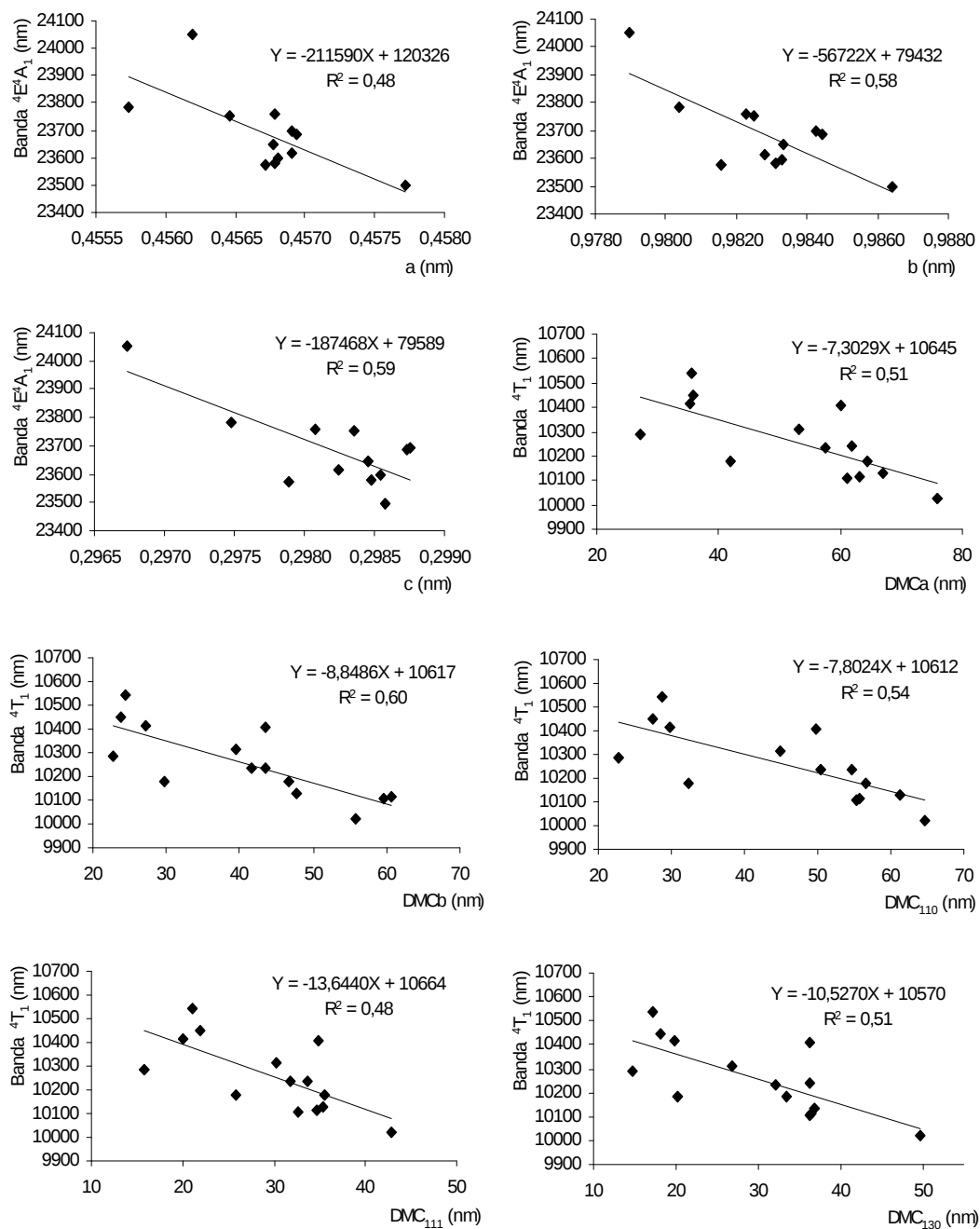


Figura 7: Relação entre a posição das bandas $4T_1$ e $4E^4A_1$, e parâmetros cristalográficos da goethita.

Diante do exposto, percebe-se que muitas dessas correlações são derivadas das alterações cristalográficas da goethita, promovidas pela presença do Al na estrutura. Seu menor raio iônico (53,5 pm), comparado com o do Fe^{+3} (64,5 pm), promove redução na distância entre os íons Al, Fe, O e OH, ocorrendo, conseqüentemente, distorções dos eixos cristalográficos e octaedros, como também reduções da célula unitária e do tamanho do cristal (SCHULZE, 1984; SCHWERTMANN & CARLSON, 1994).

4. CONCLUSÕES

1. A goethita mostrou-se o óxido de ferro predominante em todos os solos, mesmo naqueles com matizes 2,5YR, cujo teor de hematita foi inferior a $2,5 \text{ dag kg}^{-1}$ de argila.
2. Os teores de óxidos de ferro indicaram variação no material de origem dos solos estudados, onde foram observados Argissolos Amarelos derivados de sedimentos do Grupo Barreiras (menores teores), assim como Argissolos Vermelhos e Amarelos derivados de materiais, provavelmente, mesocráticos do Pré-Cambriano (maiores teores).
3. Os valores de substituição isomórfica de Fe por Al (SI) das goethitas determinados por métodos químicos, foram 3 a 6 vezes superiores aos da hematita e não condizentes com os valores estimados pela equação de SCHULZE (1984) e SCHWERTMANN e CARLSON (1994), o que indica a necessidade de realização de novos estudos com a finalidade de demonstrar as relações entre os parâmetros cristalográficos de goethitas naturais e suas propriedades químicas.
4. Os resultados obtidos por difratometria de raios-X e análise de dissolução química revelaram que as goethitas dos solos são distintas daquelas descritas na literatura, uma vez que foram identificadas goethitas com alta cristalinidade, alta dimensão média do cristalito (DMC) e alto teor de Al estrutural.

5. A posição das bandas, obtidas nos espectros de espectroscopia de reflectância difusa, apresentou correlação com algumas propriedades cristalográficas das goethitas dos solos estudados, mostrando-se ser uma técnica promissora no estudo dos óxidos de ferro.

5. BIBLIOGRAFIA

- BARRÓN, V.; TORRENT, J. Influence of aluminum substitution on the color of synthetic hematites. **Clays Clay Miner.**, v.32, p.157-158, 1984.
- BARRÓN, V.; TORRENT, J. Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron on soil colour. **J.Soil.Sci.**, v.37, p.499-510, 1986.
- BIGHAM, J.M.; GOLDEN, D.C.; BOWEN, L.H.; BUOL, S.W.; WEED, S.B. 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.**, v.42, p.816-825, 1978.
- BOULET, R.; FRITSCH, E.; FILIZOLA, H.F.; ARAUJO FILHO, J.C.; LEPRAN, J.C.; BARRETTO, F.; BALAN, E.; TESSIER, D. Iron bands, fragipans and duripans in the northeastern plateaus of Brazil – properties and genesis. **Can. J. Soil Sci.**, v.78, n.3, p.519-530, 1998.
- BUCKINGHAM, W.F.; SOMMER, S.E. Mineralogical characterization of rock surfaces formed by hydrothermal alteration and weathering – application to remote sensing. **Economic Geology**, v.78, p.664-674, 1983.
- BURNS, R.G. **Mineralogical Applications of Crystal Field Theory**. 2^a ed., Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1993, 551p.
- CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F.P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. **Nuclear Instruments and Methods**, v.3, p.223-228, 1958.
- CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions**, occurrence and uses. Weinheim: VHC, 1996, 573p.
- CURI, N. **Lithosequence and toposequence of Oxisols from Goiás and Minas Gerais State, 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.**, v.48, p.341-346, 1984.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. EMBRAPA - CNPS. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Brasília : 1999. 412p.
- FABRIS, J.D.; RESENDE, M.; SILVA, E.G.; COEY, M.D. Iron oxides in two Oxisols from the Brazilian coastal plain. **J. Soil Sci.**, v.36, p.543-550., 1985.
- FERNANDES, R.B.A. **Atributos mineralógicos, cor, adsorção e dessorção de fosfatos em Latossolos do sudeste brasileiro**. Viçosa, MG:UFV, 2000. 265p., Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2000.
- FEY, M.V.; DIXON, J.B. Synthesis and properties of poorly crystalline hydrated aluminous goethites. **Clays Clay Miner.**, v.29, p.91-100, 1981.
- FEY, M.V.; le ROUX, J. Properties and quantitative estimation of poorly crystalline components in sesquioxidic soil clays. **Clays Clay Miner.**, v.25, p.285-294, 1977.
- FITZPATRICK, R.W.; SCHWERTMANN, U. Al-substituted goethite – an indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. **Geoderma**, v.27, p.335-347, 1982.
- FONTES, M.P.F. **Iron oxide mineralogy in some Brazilian Oxisols**. Raleigh: North Carolina State University, 1988, 175p. Tese (Ph.D.) - North Carolina State University, 1988.
- FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. Iron Oxides in Selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.55, p.1143-1149, 1991.
- GÁLVEZ, N. **Propriedades de los óxidos de hierro sintetizados en presencia de fosfato**. Córdoba, Espanha: Universidad de Córdoba, 1999. 145p. Tese (Doutorado en Ciencias Químicas) – Universidad de Córdoba, 1999.
- HAZEMANN, J.L.; BERAR, J.F.; MANCEAU, A. Rietveld studies on the aluminium-iron oxides substitution in synthetic goethite. **Mat. Sci. Forum** v.82, p.821-826, 1991.
- HENKE, B.L.; PERERA, R.C.C.; GULLIKSON, E.M.; SCHATTENBURG, M.L. High-efficiency low-energy x-ray spectroscopy in the 100-500-eV region. **J. Appl. Phys.**, v.49, n.2, p.480-494. 1978.
- HUNTER, B.A.; HOWARD, C.J. **A computer program for Rietveld analysis of x-ray and neutron powder diffraction patterns**. Australian Nuclear Science and Technology Organization. 2000, 27p.
- KÄMPF, N., SCHWERTMANN, U. The 5 M NaOH concentrations treatment for iron oxides in soils. **Clays Clay Miner.**, v.23, p.310-317, 1982.
- KÄMPF, N.; RESENDE, M.; CURI, N. Iron oxides in Brazilian Oxisols. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP: CLASSIFICATION, CHARACTERIZATION AND UTILIZATION OF

- OXISOLS, 8., 1986, Rio de Janeiro, Part. 1. **Proceedings...** Rio de Janeiro: EMBRAPA, SMSS, AID, UPR, 1988, p. 71-77.
- KARATHANASIS, A.D. **Solution chemistry of fragipans – thermodynamic approach to understanding fragipan formation.** In: SMECK, N.E.; CIOLKOSZ, E.J. (eds). *Fragipans: their occurrence, classification and genesis.* Wisconsin, USA. SSSA, 1989. p.113-140.
- KEIJSER, TH.H. DE; MITTMEIJER, E.J.; ROZENDAAL, C.F. The determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for determination of crystal structures. **J. Appl. Cryst.**, v.16, p.309-316. 1983.
- KER, J.C. **Mineralogia, sorção e dessorção de fosfatos, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil.** Viçosa: UFV, 1995. 181p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 1995.
- KOSMAS, C.S.; CURI, N.; BRYANT, R.B.; FRANZMEIER, D.P. Characterization of iron oxides minerals by second-derivate visible spectroscopy. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.48, p.401-405, 1984.
- MANCEAU, A.; COMBES, J.M. Structure of Mn and Fe oxides and oxyhydroxides. A topological approach by EXAFS. **Physics and Chemistry of Minerals**, v.15, p.283-295, 1988.
- MEHRA, J.P.; JACKSON, M.L. Iron oxides removal from soils and clays by a dithionite-citrate-bicarbonate system buffered with bicarbonate sodium. **Clay Clay Miner.**, v.7, p.317-327, 1960.
- MELO, V.F.; FONTES, M.P.F.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R. Caracterização dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos. **R. bras. Ci. Solo.**, v.25, p.19-32, 2001.
- MOREAU, A.M.S.S. **Gênese, química e micromorfologia de horizontes coeso, fragipã e duripã em solos do tabuleiro costeiro no sul da Bahia.** Viçosa, MG:UFV, 2001, 139p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2001
- MORRIS, R.V.; SCHULZE, D.G.; LAUER, H.V.; AGRESTI, D.G.; SHELFER, T.D. Reflectivity (visible and near IR), Mössbauer, static magnetic and x-ray diffractind properties of Al-substituted hematites. **J. Geophysical Research**, v.97, p.10257-10266, 1992.
- MOURA FILHO, G.; RESENDE, M.; CRUZ, C.D. **ALOCA – Programa de estimativa de minerais do solo.** Versão 1.0. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25., 1995, Viçosa. Viçosa:SBSCS, 1995 (software).
- MUGGLER, C.C.; VAN LOEF, J.J.; BUURMAN, P.; van DOESBURG, J.D.J. Mineralogical and (sub) microscopic aspect of iron oxides in polygenetic Oxisols from Minas Gerais, Brazil. **Goderma**, v.100, p.147-171, 2001.
- NORTON, L.D., HALL, G.F., SMECK, N.E., BIGHAM, J.M. Fragipan bonding in a late-eisconsinan loess-derived soil in east-central Ohio. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.48, p.1360-1366, 1984.

- NUNES, F.C.; RIBEIRO, L.P.; CUNHA, T.J.F.; FRAGA, E.; MAFRA, A.L. Gênese e evolução de solos coesos dos tabuleiros em uma topossequência no litoral norte da Bahia. XXIX Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. **Anais...** Ribeirão Preto: SP, UNESP, CD-ROOM, 2003, 4p.
- RESENDE, M. **Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of Central Plateau of Brazil**. West Lafayette: Purdue University, 1976. 237p. Tese (Ph.D.) – Purdue University, 1976.
- RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **J. Appl. Cryst.**, v.2, p.65-71, 1969.
- SCHEINOST, A.C.; CHAVERNAS, A.; BARRON, V.; TORRENT, J. Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe oxides in soils. **Clays Clay Miner.**, v.46, p.528-536, 1998.
- SCHEINOST, A.C.; SCHULZE, D.G.; SCHWERTMANN, U. Diffuse reflectance spectra of Al substituted goethite: a ligand field approach. **Clays Clay Miner.**, v.47, p.156-164, 1999.
- SCHULZE, D.G. The Influence of aluminum on iron oxides. VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. **Clays Clay Miner.**, v.32, p.36-44, 1984.
- SCHULZE, D.G.; SCHWERTMANN, U. The influence of aluminium on iron oxides. X. The properties of Al-substituted goethites. **Clay Miner.**, v.19, p.521-539, 1984.
- SCHWERTMANN, U. The influence of aluminium on iron oxides: IX. Dissolution of Al-goethites in 6M HCl. **Clay Miner.**, v.19, p.9-19., 1984.
- SCHWERTMANN, U. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. In: STUCKI, J.W.; GOODMAN, B.A., SCHWERTMANN, U. (eds.) Iron in soils and clays minerals. **Proceeding...** Netherlands, NATO ASI Series, 1988, p. 267-308. 1988, v.217.
- SCHWERTMANN, U. The effect of pedogenic environments on iron oxides minerals. **Adv. Soil Sci.**, v.1, p.171-200, 1985.
- SCHWERTMANN, U. Use of oxalate for Fe extraction from soil. **Can. J. Soil Sci.** v.53, p.244-248, 1973.
- SCHWERTMANN, U.; CARLSON, L. Aluminum influence on iron oxides: XVII. Unit-cell parameters and aluminum substitution of natural goethites. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.58, p. 256-261, 1994.
- SCHWERTMANN, U.; FITPATRICK, R.W.; TAYLOR, R.M.; LEWIS, D.G. The influence of aluminum on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al-substituted hematite. **Clays Clay Miner.**, v.27, p.105-112, 1979.
- SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R.M. **Iron oxides**. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (eds.). Minerals in soil environments. SSSA, Madison, WI, 1989, p.379-438.
- StatSoft, Inc. **STATISTICA (data analysis software system)**, version 6, 2001. www.statsoft.com.

- THIEL, R. Zum system α -FeOOH- α -AlOOH. Z. **Anorg. Allg. Chem.**, v.326, p.70-78, 1963.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; BARRÓN, V. The reductive dissolution of synthetic goethite and hematite in dithionite. **Clay Miner.**, v.22, p.329-337, 1987.
- TORRENT, J.; BARRÓN, V. The visible diffuse reflectance spectrum in relation to the color and crystal properties of hematite. **Clays Clay Miner.**, v.52, p.309-317, 2003.