

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**CARACTERIZAÇÃO DE GOETHITA E HEMATITA EM SOLOS
POLIGENÉTICOS**

Alberto Vasconcellos Inda Junior
(Tese de Doutorado)

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**CARACTERIZAÇÃO DE GOETHITA E HEMATITA EM SOLOS
POLIGENÉTICOS**

ALBERTO VASCONCELLOS INDA JUNIOR
Engenheiro Agrônomo (UFSM)

Tese apresentada como
um dos requisitos à obtenção
do grau de Doutor em Ciência do Solo.

Porto Alegre (RS), Brasil
Junho, 2002

FOLHA DA HOMOLOGAÇÃO

*Na sábia proporção é que consiste
a boa perfeição das nossas obras*

Tomás Antônio Gonzaga

*Dedico
À Ligia e Osvaldo*

*Homenagem especial
A minha mulher Carla e ao meu filho Augusto*

AGRADECIMENTOS

Ao professor Nestor Kämpf, pela amizade, orientação e exemplo profissional.

Ao Departamento de Solos, à Faculdade de Agronomia e à Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela formação proporcionada.

Aos professores Antonio Carlos de Azevedo e Egon Klamt pelo impulso inicial para a ciência do solo.

A professora Deborah Pinheiro Dick, pela co-orientação.

Aos professores e colegas do Departamento de solos, em especial ao prof. João Mielniczuk pelo incentivo permanente.

Aos funcionários do Departamento de Solos pela colaboração e presteza.

A Luiz Francisco Finamor pela amizade e confiança demonstradas.

Aos colegas de pós-graduação, em especial Ricardo Dalmolin, Cristiano Gonçalves, Maria Sonia Lopes, Fabiane Vezzani.

Ao Departamento de Solos da Universidade Federal de Lavras (MG), na pessoa dos professores Nilton Curi e José Maria de Lima, por proporcionar as análises de difratometria de raios x.

Aos amigos João Bosco Vasconcellos Gomes, pela acolhida em Lavras, companheirismo e amizade; e Marcos Aurélio Carolino de Sá, pela assistência oferecida nas análises de difratometria.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

Aos meus amados irmãos Vifran, Rachel e Diogo; sobrinhos Arthur e André; sogros Olmiro e Zair; cunhados José do Carmo, Anderson, Everson, Silvia, pelo incentivo, confiança, amor e oração.

CARACTERIZAÇÃO DE GOETHITA E HEMATITA EM SOLOS POLIGENÉTICOS^{1/}

Autor: Alberto Vasconcellos Inda Junior
Orientador: Prof. Nestor Kämpf
Co-orientadora: Prof^a. Deborah Pinheiro Dick

RESUMO

Em 20 amostras de horizontes B latossólicos, uma de B Plíntico, uma de B incipiente e uma de saprolito, foram avaliados dois procedimentos de extração de óxidos de ferro pedogênicos por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. O procedimento DCB₈₀, com quatro extrações sucessivas a 80°C, extraiu aproximadamente 90% do Fe_d na primeira extração, sendo mais efetivo que o DCB₂₀, em uma única extração a temperatura ambiente, que teve sua eficiência reduzida com o aumento da substituição por Al³⁺ na goethita. A substituição por Al³⁺ na goethita determinada por DCB₈₀ superestimou os valores em relação aos estimados por DRX conforme aumentaram as extrações. Em amostras hematíticas, esta estimativa foi prejudicada pela presença de maghemita que dissolveu juntamente com a hematita.

As amostras também foram submetidas a dissoluções seletivas por DCB₂₀ em intervalos de tempo entre 5 e 3840 minutos. A segmentação das curvas de solubilização do ferro pelo tempo de dissolução das amostras demonstrou que populações de goethita de solos poligenéticos são heterogêneas quanto a características como substituição por Al³⁺ e cristalinidade, que combinadas condicionam a estabilidade da goethita à dissolução por redução. Populações de hematitas de solos poligenéticos caracterizaram-se pela homogeneidade dos cristais, semelhantemente a populações de goethitas oriundas de ambientes pedogênicos jovens. A hematita apresentou uma menor resistência à dissolução por redução em relação à goethita, exceto quando a última combinou baixa substituição por Al³⁺ e baixa cristalinidade.

O fracionamento de populações heterogêneas de goethita pode ampliar a utilização deste óxido como mineral indicador ambiental e de processos pedogenéticos em solos poligenéticos, bem como possibilitar um melhor entendimento do comportamento químico e físico desses solos.

^{1/}Tese de Doutorado em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, (126p.)- Junho, 2002.

CHARACTERIZATION OF GOETHITE AND HEMATITE IN POLIGENETIC SOILS^{1/}

Author: Alberto Vasconcellos Inda Junior

Adviser: Prof. Nestor Kämpf

Co-adviser: Prof^a. Deborah Pinheiro Dick

ABSTRACT

Pedogenic iron oxides (Fe_d) were quantified in 22 soil samples (19 from a argillic horizons; one from a plintic horizon; one from a cambic horizon; one from saprolite) by two extraction procedures using sodium dithionite-citrate-bicarbonate. Approximately ninety percent of the Fe_d content was extracted in the first extraction by the DCB₈₀ procedure. This procedure was more effective in extracting Fe_d than the DCB₂₀ procedure, whose efficiency decreased with increasing Al^{3+} -substitution in goethite. Compared with DRX analysis, Al^{3+} -substitution determined by the DCB₈₀ procedure in goethite was superestimated. Maghemite masked Al^{3+} -substitution estimative in hematite from hematitic samples.

Iron oxides in soil samples were also submitted to selective dissolution with DCB₂₀ within time intervals from 5 to 3840 minutes. Goethite populations from poligenetic soils are heterogeneous regarding Al^{3+} -substitution and cristalinity degree as shown by segmentation of the iron solubilization curve as a time function. These characteristics condition goethite stability to dissolutive reduction. In contrast, hematite populations from poligenetic soils as well as goethite populations from young pedogenic environments are homogeneous. Hematite showed lower stability to dissolution reduction than goethite, except in goethite samples with low Al^{3+} -substitution and low cristalinity degree.

Fractioning of goethite heterogeneous populations may increase the use of this oxide as an environmental and pedogenetic indicator, as well as make possible a better understanding of physical and chemical behavior of poligenetic soils.

^{1/} Doctoral thesis in Soil Science, Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, (126p.)- June, 2002.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE FIGURAS	xii
1 INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2 ESTUDO 1- AVALIAÇÃO DE PROCEDIMENTOS DE EXTRAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO PEDOGÊNICOS COM DITONITO-CITRATO-BICARBONATO DE SÓDIO.....	5
2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	15
2.2.1 Seleção das amostras.....	15
2.2.2 Obtenção da fração argila.....	15
2.2.3 Extrações do ferro.....	18
2.2.4 Difractometria de raios x.....	19
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
2.3.1 Teores de ferro.....	21
2.3.2 Procedimento de extração DCB ₈₀	21
2.3.3 Procedimento de extração DCB ₂₀	23
2.3.4 Extração de Al-DCB.....	28
2.3.5 Substituição isomórfica do Fe ³⁺ por Al ³⁺	31
2.4 CONCLUSÕES.....	37
3 ESTUDO 2- CARACTERIZAÇÃO DE POPULAÇÕES DE GOETHITA E HEMATITA EM SOLOS POLIGENÉTICOS.....	38
3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	39
3.1.1 Modelo pedogênico de formação de goethita e hematita.....	41
3.1.2 Cristalinidade.....	44
3.1.3 Substituição isomórfica do Fe ³⁺ por Al ³⁺	46
3.1.4 Estabilidade de goethita e hematita.....	48
3.1.5 Goethita e hematita em solos poligenéticos.....	53
3.1.6 Hipótese.....	57
3.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	58
3.2.1 Seleção das amostras.....	58

3.2.2	Obtenção da fração argila.....	58
3.2.3	Extrações de ferro.....	58
3.2.4	Dissoluções seletivas.....	58
3.2.4.1	Cinética da dissolução.....	60
3.2.5	Caracterização mineralógica.....	61
3.2.5.1	Difratometria de raios x.....	61
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
3.3.1	Teores de ferro.....	64
3.3.2	Difratometria de raios x.....	65
3.3.2.1	Cristalinidade.....	66
3.3.2.2	Substituição isomórfica do Fe ³⁺ por Al ³⁺	71
3.3.3	Dissoluções seletivas.....	80
3.3.3.1	Modelo Kabai.....	82
3.3.3.2	Segmentação das curvas de dissolução.....	87
3.4	CONCLUSÕES.....	99
4	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101
5	APÊNDICES.....	110

RELAÇÃO DE TABELAS

	Página
Tabela 1- Principais óxidos e oxihidróxidos de ferro encontrados no ambiente solo e as matizes que imprimem ao solo.	2
Tabela 2- Procedimentos para extração dos óxidos de ferro pedogênicos (Fe_d) que empregam ditionito de sódio como agente redutor.	8
Tabela 3- Classificação, localização, material de origem, mineralogia e razão $Hm/(Hm+Gt)$ das amostras goethíticas (G) e hematíticas (H).	17
Tabela 4- Formas de ferro e suas respectivas relações nas amostras goethíticas (G) e hematíticas (H).	22
Tabela 5- Teores de $Fe-DCB_{80}$ em cada extração sucessiva e o percentual cumulativo, teores de $Fe-DCB_{20}$ e a razão $Fe-DCB_{20}/Fe-DCB_{80}-\Sigma 4$.	24
Tabela 6- Teores de $Al-DCB_{80}$ em cada extração sucessiva e o percentual cumulativo, teores de $Al-DCB_{20}$ e a razão $Al-DCB_{20}/Al-DCB_{80}-\Sigma 4$.	29
Tabela 7- Valores da relação $Al_d/(Al_d+Fe_d)$ para combinações entre o teor de $Fe-DCB_{80}-\Sigma 4$ e os teores de $Al-DCB_{80}$ na primeira, segunda e quarta extrações, e o $Al-DCB_{20}$; e a estimativa obtida por difratometria de raios x (DRX).	33
Tabela 8- Diâmetro médio cristalino (DMC) dos planos 110 e 111 da goethita nas alíquotas padrões (P) e nas alíquotas submetidas a diferentes tempos de dissolução seletiva.	67
Tabela 9- Diâmetro médio cristalino (DMC) dos planos 110, 104 e 012 da hematita nas alíquotas padrões (P) e nas alíquotas submetidas a diferentes tempos de dissolução seletiva.	68
Tabela 10- Substituição por Al^{3+} na goethita, determinada por DRX nas alíquotas padrões (P) e nas alíquotas submetidas a diferentes tempos de dissolução seletiva.	74
Tabela 11- Substituição por Al^{3+} na goethita, determinada quimicamente ao longo das dissoluções seletivas.	74
Tabela 12- Substituição por Al^{3+} na hematita, determinada por DRX nas alíquotas padrões (P) e nas alíquotas submetidas a diferentes tempos de dissolução seletiva.	79
Tabela 13- Substituição por Al^{3+} na hematita, determinada quimicamente ao longo das dissoluções seletivas.	79

Tabela 14-	Parâmetros das dissoluções seletivas derivados da equação Kabai.	84
Tabela 15-	Equação linear da reta e coeficiente de correlação dos diferentes segmentos das curvas de dissolução das amostras goethíticas (G) e Hematíticas (H).	89

RELAÇÃO DE FIGURAS

	Página
Figura 1- Localização geográfica dos solos onde as amostras goethíticas (◇) e hematíticas (◇) foram coletadas.	16
Figura 2- Teor de Fe-DCB ₈₀ cumulativo ao longo das quatro extrações sucessivas nas amostras goethíticas (a) e hematíticas (b).	25
Figura 3- Regressão entre a razão Fe-DCB ₂₀ /Fe-DCB ₈₀ -Σ4 e a substituição por Al ³⁺ em mol mol ⁻¹ determinada por difratometria de raios x nas amostras goethíticas (a) e hematíticas (b).	27
Figura 4- Teor de Al-DCB ₈₀ cumulativo ao longo das quatro extrações sucessivas nas amostras goethíticas (a) e hematíticas (b).	30
Figura 5- Correlação entre os valores da substituição por Al ³⁺ em mol mol ⁻¹ estimados quimicamente: considerando os teores de Al-DCB ₈₀ -1 (a) e de Al-DCB ₈₀ -Σ4 (b); e os valores de Al ³⁺ em mol mol ⁻¹ estimados por difratometria de raios x, nas amostras goethíticas.	34
Figura 6- Correlação entre os valores da substituição por Al ³⁺ em mol mol ⁻¹ estimados quimicamente: considerando os teores de Al-DCB ₈₀ -1 (a) e de Al-DCB ₈₀ -Σ4 (b); e os valores de Al ³⁺ estimados por difratometria de raios x, nas amostras hematíticas.	35
Figura 7- Solubilização do Al ³⁺ em relação ao Fe ³⁺ ao longo das dissoluções seletivas das amostras goethíticas (a) e hematíticas (b).	73
Figura 8- Substituição por Al ³⁺ em mol mol ⁻¹ estimada quimicamente em relação a percentagem de ferro solubilizado ao longo da dissolução das amostras goethíticas (a) e hematíticas (b).	76
Figura 9- Regressão entre a área superficial específica da goethita e a estimativa química da substituição por Al ³⁺ em mol mol ⁻¹ , avaliadas em alíquotas padrões e alíquotas submetidas a dissoluções seletivas.	78
Figura 10- Percentagem de ferro solubilizado ao longo das dissoluções seletivas das amostras goethíticas (a) e hematíticas (b).	81

Figura 11-	Curvas de dissolução das amostras goethíticas (a) e hematíticas (b) descritas linearmente pela equação Kabai.	83
Figura 12-	Regressão entre a taxa constante de dissolução (k) e a substituição por Al^{3+} em $mol\ mol^{-1}$ determinada por difratometria de raios x nas amostras goethíticas latossólicas (a) e hematíticas (b). \diamond amostras goethíticas não latossólicas.	86
Figura 13-	Percentagens de Fe^{3+} dissolvido em cada etapa da dissolução (a, c, e, g), e soma dos teores de ferro relativos a cada segmento linear (b, d, f, h) nas curvas de dissolução das amostras goethíticas (G) e hematíticas (H).	91
Figura 14-	Regressão entre a taxa de dissolução da goethita nos diferentes segmentos lineares das curvas de dissolução e a área superficial específica estimada ao longo das dissoluções seletivas.	92
Figura 15-	Regressão entre a taxa de dissolução da goethita nos diferentes segmentos lineares das curvas de dissolução e a substituição por Al^{3+} em $mol\ mol^{-1}$ estimada quimicamente ao longo das dissoluções seletivas.	92
Figura 16-	Correlação entre a estimativa tradicional da substituição por Al^{3+} em $mol\ mol^{-1}$ e a razão $Gb/(Gb+Kt)$ nas amostras goethíticas latossólicas.	96
Figura 17-	Correlação entre a percentagem de ferro relativa a goethitas de alta e muito alta estabilidade e a razão $Gb/(Gb+Kt)$ nas amostras goethíticas latossólicas.	96

1 INTRODUÇÃO GERAL

Dentre as diferentes formas de ocorrência de ferro no solo está o grupo dos óxidos de ferro, termo inclusivo para óxidos e oxihidróxidos, que constitui minerais formados a partir da liberação de íons ferro pelo intemperismo de minerais primários e secundários (pedogênicos) ou herdados do material de origem do solo (litogênicos). Estes minerais apresentam extensa distribuição em solos do mundo inteiro, em concentrações que variam de menos de 1 a mais de 500 g Fe kg⁻¹, dependendo do teor de ferro no material de origem e do grau de intemperização do solo.

Os óxidos de ferro pedogênicos desempenham importante papel no comportamento físico e químico do solo, em função principalmente de sua alta reatividade e área superficial específica, bem como pelo caráter variável de suas cargas superficiais. Entre as propriedades mais influenciadas pelos óxidos de ferro destacam-se a agregação do solo, através da associação com outros minerais e compostos orgânicos, e a sorção de ânions, cátions e moléculas em suas superfícies.

Em adição a seus efeitos nas propriedades dos solos, os óxidos de ferro são considerados importantes minerais indicadores pedoambientais e de processos pedogenéticos, uma vez que tanto a formação como a estabilidade dos vários tipos minerais desse grupo (Tabela 1) são condicionadas pelas

condições pedoambientais, influenciadas pelos fatores de formação do solo. A diversidade pedoambiental condiciona também variações nas características mineralógicas dos óxidos de ferro, as quais refletem pedoambientes específicos da formação. Dentre estas características destacam-se o grau de cristalinidade (ordenamento, tamanho e morfologia dos cristais), a substituição isomórfica do ferro por outros cátions e a cor dos cristais.

Tabela 1- Principais óxidos e oxihidróxidos de ferro encontrados no ambiente solo e as matizes que imprimem ao solo.

Fórmula	Mineral	Matiz
α - Fe ₂ O ₃	Hematita	5R – 2,5YR
γ - Fe ₂ O ₃	Maghemita	2,5YR – 5YR
α - FeOOH	Goethita	2,5Y – 7,5YR
γ - FeOOH	Lepidocrocita	5YR – 7,5YR
Fe ₃ O ₄	Magnetita	
Fe ₅ HO ₈ . 4H ₂ O	Ferrihidrita	5YR – 7,5YR
Fe ²⁺ , Fe ³⁺ (OH) ₂ CO ₅ (H ₂ O)	Green rust	

Adicionalmente, uma vantagem fundamental na utilização deste grupo de minerais como indicadores pedogênicos é a habilidade com que os vários tipos são identificados, quantificados e caracterizados. Em razão disso, nas últimas décadas diversos estudos têm buscado relacionar os óxidos de ferro aos diferentes fatores de formação do solo, processos pedogenéticos, expressões morfológicas e ao comportamento químico e físico do solo. O conjunto destas relações constitui o modelo (paradigma) atual de formação, ocorrência e distribuição dos óxidos de ferro pedogênicos, muito embora, a ampla variabilidade espacial e temporal das condições pedoambientais tornem muitas das particularidades destes minerais ainda pouco compreendidas.

Conforme este modelo, em solos altamente intemperizados de regiões tropicais e subtropicais, notadamente os Latossolos, goethita e hematita são os óxidos de ferro dominantes, em razão da sua alta estabilidade termodinâmica e baixa solubilidade. Tradicionalmente, estudos desses solos consideram que os cristais de goethita e/ou hematita em uma mesma amostra possuem características mineralógicas semelhantes (populações homogêneas).

Entretanto, a longa pedogênese dos Latossolos está freqüentemente associada a diferentes circunstâncias, as quais determinam a atuação de processos pedogenéticos variáveis durante o desenvolvimento desses solos (poligênese). Como consequência, é possível que em solos poligenéticos ocorram populações de goethita e/ou hematita heterogêneas, que por sua vez refletem as condições pedoambientais de sua formação. Desta forma, goethitas e hematitas caracterizadas por procedimentos de análise tradicionais refletem valores médios da população, os quais freqüentemente não encontram respaldo no modelo pedogênico com relação às condições ambientais atuais.

Como a estabilidade de cristais de goethita e hematita está relacionada principalmente a características mineralógicas como a cristalinidade e a substituição do Fe^{3+} por Al^{3+} , procedimentos químicos de dissolução seletiva podem ser utilizados para fracionar populações heterogêneas desses óxidos, constituindo-se numa importante ferramenta para o estudo da (poli)gênese de solos altamente intemperizados.

Considerando a extensa área de ocorrência e a importância agrícola de solos altamente intemperizados no território nacional, estudos que possibilitem o melhor entendimento a respeito do desenvolvimento e comportamento desses solos devem ser desenvolvidos. Neste sentido, o presente trabalho foi dividido em dois estudos. O primeiro estudo objetivou: (i) avaliar os

procedimentos químicos de dissolução comumente utilizados na extração dos óxidos de ferro no solo; e (ii) determinar a viabilidade dos procedimentos químicos na estimativa da substituição do Fe^{3+} por Al^{3+} na estrutura dos minerais goethita e hematita, em relação a estimativa obtida por difratometria de raios x. O segundo estudo objetivou: (i) desenvolver uma metodologia que permita estabelecer a amplitude das características cristalinidade e substituição do Fe^{3+} por Al^{3+} em populações de goethita e hematita, que possa ser utilizada na interpretação de condições pedoambientais (atuais e pretéritas), bem como da (poli)gênese de solos altamente intemperizados; e (ii) determinar a combinação entre essas características que condicionam a estabilidade dos cristais à dissolução reductiva.

**2 ESTUDO 1 - AVALIAÇÃO DE PROCEDIMENTOS DE EXTRAÇÃO DOS
ÓXIDOS DE FERRO PEDOGÊNICOS COM DITIONITO-
CITRATO-BICARBONATO DE SÓDIO**

2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O elemento ferro no solo pode fazer parte ou ocorrer na forma de vários minerais pedogênicos e de minerais primários herdados do material de origem, sendo sua concentração dependente do teor de ferro no material de origem e do grau de intemperização do solo. Os procedimentos químicos de dissolução empregados na quantificação do ferro no solo, embora não específicos para cada tipo de mineral, são seletivos para as diferentes formas de ferro no solo (Borggaard, 1988). Neste sentido, muitas técnicas de dissolução, usando diferentes extratores químicos, tem sido propostas objetivando quantificar o teor ferro no solo e sedimentos (Borggaard, 1988; Loveland, 1988; Loeppert e Inskeep, 1996).

O conhecimento da distribuição relativa das diferentes formas de ferro tem interesse na interpretação da pedogênese, na avaliação das condições e da intensidade do intemperismo, no entendimento do comportamento físico e químico do solo e na classificação de solos. Para tanto, os teores de ferro no solo tem sido avaliados basicamente sob três formas: (i) ferro total (Fe_t); (ii) ferro constituinte dos óxidos de ferro de baixa cristalinidade (Fe_o); e (iii) ferro constituinte dos óxidos de ferro pedogênicos (Fe_d).

O ferro total (Fe_t) compreende o ferro extraído pela dissolução total dos minerais contidos na amostra, incluindo alumino-silicatos primários e

secundários, bem como óxidos de ferro pedogênicos e litogênicos. Os procedimentos comumente utilizam ácidos inorgânicos, como o ataque triácido HF-HClO₄-HNO₃ (Loeppert e Inskeep, 1996), ataque por H₂SO₄ concentrado (EMBRAPA, 1997) ou HCl 6N (Olson, 1965; Fey e Dixon, 1983; Dick, 1986). No Brasil, a importância da determinação do Fe_t é reconhecida na classificação das classes dos Latossolos, Argissolos, Cambissolos e Nitossolos (EMBRAPA, 1999). Para tanto, é utilizado o ataque com H₂SO₄, cujos teores de ferro, nas frações terra fina e argila, são equivalentes aos determinados pelos outros dois métodos (Melo et al., 1984; Dick, 1986).

O ferro correspondente aos óxidos de ferro mal cristalizados (Fe_o), representado principalmente pela ferrihidrita e parte das lepidocrocitas, também denominadas formas "mais ativas", é extraído com oxalato de amônio na maioria dos procedimentos (Loveland, 1988). A reação de dissolução ocorre pela complexação do ferro em solução 0,2 M de oxalato de amônio em meio ácido e na ausência de luz, em 2 horas (Schwertmann, 1964) ou 4 horas de agitação (McKeague e Day, 1966). O oxalato de amônio não é seletivo entre os óxidos de ferro de baixa e de alta cristalinidade, porém, graficamente, as formas de baixa cristalinidade foram relacionadas a uma rápida taxa de dissolução inicial (tempos estabelecidos nos procedimentos), a partir da qual passam a ser dissolvidas as formas de maior cristalinidade (Borggaard, 1988).

O ferro extraído pela dissolução seletiva da totalidade dos óxidos de ferro pedogênicos (Fe_d) inclui o conjunto dos óxidos cristalinos, os de baixa cristalinidade e os não cristalinos, como por exemplo hematita, goethita, maghemita, lepidocrocita e ferrihidrita. Esta extração era conhecida como referente aos óxidos de ferro "livres", termo atualmente em desuso. Na maioria

dos procedimentos de extração desta forma de ferro é usado ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) como redutor químico (Tabela 2).

TABELA 2- Procedimentos para extração dos óxidos de ferro pedogênicos (Fe_d) que empregam ditionito de sódio como agente redutor.

Procedimento	Complexante e/ou tamponante	Razão ditionito/tamponante	pH do sistema	Extração
Mackenzie (1954)	Não utilizado	-	-	Agitação por 30 min; 60°C
Mehra e Jackson (1960)	Citrato-Na 0,3 M + NaHCO_3	1 : 40	7,3	Agitação por 15 min; 80°C
Coffin (1963)	Citrato-Na 0,2 M	1 : 20	-	Agitação por 30 min; 50°C
Holmgren (1967)	Citrato-Na 0,5 M	1 : 60	6,5 - 7,5	Agitação por 16h; t° amb.
Holmgren (1967, modificado)	Citrato-Na 0,3 M + NaHCO_3	1 : 40	7,3	Agitação por 16h; t° amb.
Mitchell et al. (1971)	NaHCO_3 1 M	1 : 10	7	Ultra-som por 10 min; 80°C
Avery e Bascomb (1982)	Citrato-Na 0,4 M + CH_3COOH	1 : 25	3,8	agitação por 16h; t° amb.

Existem outras técnicas de dissolução que utilizam como extratores ácidos orgânicos, redutores biológicos e químicos, que, mesmo sendo seletivas, apresentam algum tipo de limitação quanto a sua utilização em análises de rotina, seja pelo tempo de extração ou dificuldades metodológicas (Borggaard, 1988; Loveland, 1988).

Atualmente os procedimentos mais utilizados na extração dos óxidos de ferro pedogênicos são o ditionito-citrato-bicarbonato de sódio em uma ou mais extrações de 15 minutos à temperatura de 80°C (DCB_{80}) (Mehra e Jackson, 1960); o ditionito-citrato de sódio por agitação por 16 horas à temperatura ambiente (DC_{20}) Holmgren (1967); e uma modificação deste último, pela adição de bicarbonato de sódio como agente tamponante (DCB_{20}) (Holmgren, 1967,

modificado). O princípio dos três métodos é o mesmo, onde o Fe^{3+} é reduzido à Fe^{2+} pelo ditonito de sódio, causando um desbalanço de carga na estrutura e a conseqüente dissolução dos cristais. O Fe^{2+} na solução é complexado pelo citrato de sódio que evita sua reprecipitação. Nos procedimentos DCB₈₀ e DCB₂₀ o bicarbonato de sódio visa o tamponamento da solução extratora em pH 7,3, uma vez que o abaixamento do pH durante a extração diminui o potencial oxidativo do ditonito (Mehra e Jackson, 1960). Além disso, o aumento da concentração de hidrogênio, em soluções extratoras não tamponadas, pode promover a solubilização do alumínio de óxidos de alumínio e alumino-silicatos por reações de protonação. No entanto, Holmgren (1967) afirma ser desnecessária a utilização de um tamponante específico, tendo verificado que a concentração de citrato de sódio na solução extratora é suficiente para complexar o ferro e também atuar como acceptor dos prótons liberados na reação, mantendo assim o pH $\geq 6,5$ ao final da extração.

A efetividade de extração entre os procedimentos conduzidos em temperatura ambiente e a 80°C é controvertida. Parfitt e Childs (1988) afirmam que os teores de Fe_d extraídos por DC₂₀ ou DCB₂₀ são similares aos extraídos em um tratamento com o procedimento DCB₈₀. Isto concorda com Schwertmann e Carlson (1994), que não encontraram diferença significativa entre os teores de Fe-DC₂₀ e Fe-DCB₈₀ em 75 amostras goethíticas de solos tropicais, subtropicais e de lagos finlandeses. Resultados semelhantes são relatados para a fração entre 100 e 200 μm de Latossolos brasileiros, embora tenha sido observada uma tendência de maior efetividade do procedimento DCB₂₀ em relação ao DCB₈₀ (Dick e Schwertmann, 1996).

Por outro lado, comparando-se os teores de ferro removidos na fração terra fina de 26 horizontes B latossólicos (Camargo et al., 1988), também

obtidos em uma única extração, observou-se uma menor eficiência do método DC₂₀, utilizado pelo National Soil Survey Laboratory (NSSL) (USDA, 1984), que extraiu em média somente 88% do ferro extraído pelo método DCB₈₀, empregado pelo Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (SNLCS) (EMBRAPA, 1997).

De acordo com Mehra e Jackson (1960), o procedimento DCB₈₀, diferentemente dos procedimentos a temperatura ambiente, preconiza a necessidade de extrações sucessivas para a dissolução completa dos óxidos de ferro pedogênicos (Fe_d), que pode ser identificada através da descoloração das amostras após as extrações (coloração branca ou cinza), ou pela inflexão da curva de solubilização do ferro ao longo das extrações. Esta recomendação deve-se a possível resistência à dissolução de cristais com alta cristalinidade ou elevada substituição por Al³⁺ na estrutura (Torrent et al., 1987; Jeanroy et al., 1991) e é viável para análises de rotina pelo tempo reduzido de cada extração (15 minutos).

Diversos autores demonstraram a necessidade de extrações sucessivas de ferro com o procedimento DCB₈₀ (Curi, 1983; Corrêa, 1984; Gualberto et al., 1987; Parfitt e Childs, 1988; Marques Jr., 1988; Barbosa et al., 1991; Bognola, 1995; Motta, 1999; Nunes, 1999). Na maioria dos casos, duas a quatro extrações foram suficientes para remover a quase totalidade dos óxidos de ferro pedogênicos.

Na fração argila de Latossolos desenvolvidos de basalto, Curi (1983) observou que a primeira extração com DCB₈₀ removeu entre 27 e 72% do ferro extraído em quatro extrações (Fe-DCB₈₀-Σ4), sendo que após a segunda extração foram removidos entre 94 e 99% do ferro em todas as amostras. O autor relacionou as menores remoções na primeira extração com a diminuição

da razão $Hm/(Hm+Gt)$ e o aumento da substituição por Al^{3+} na goethita. Entretanto, Gualberto et al. (1987), utilizando as mesmas amostras de Curi (1983), obtiveram teores equivalentes de Fe_d somente após sete extrações com DCB_{80} .

Nunes (1999) verificou na fração argila de várias classes de solos da zona da mata em Minas Gerais que aproximadamente a totalidade do ferro extraído por DCB_{80} foi removido na primeira extração na maioria dos solos, exceção feita aos Latossolos variação Una, predominantemente goethíticos, onde teores consideráveis de ferro foram extraídos ainda na quinta extração sucessiva.

Uma ampla variação de ferro removido na primeira extração com DCB_{80} , entre 47 e 81%, também foi constatada por Motta (1999) e Marques Jr. (1988) na fração argila de Latossolos. Entretanto, ao contrário do observado por Curi (1983), a eficiência das extrações foi condicionada pela concentração de óxidos de ferro pedogênicos nas amostras, onde nas hematíticas, com maiores teores de Fe_d (55 - 120 $g\ kg^{-1}$), os óxidos de ferro foram mais resistentes às extrações em comparação com as amostras goethíticas que apresentaram menores teores de ferro (< 45 $g\ kg^{-1}$).

Na fração argila de amostras goethíticas, com concentrações semelhantes de Fe_d (82 - 87 $g\ kg^{-1}$) e teores variáveis de alumínio na estrutura das goethitas (0,09 - 0,37 $mol\ mol^{-1}$), Barbosa et al. (1991) verificaram remoções uniformes de ferro na primeira extração, próximas a 55% do $Fe-DCB_{80-\Sigma 6}$, e superiores a 90% somente na terceira extração, colaborando com a suposição de que a concentração de óxidos de ferro condiciona a efetividade das extrações. Por outro lado, também foram observadas remoções superiores

a 70% na primeira extração em amostras com elevada concentração de Fe_d (130 - 185 g kg^{-1}) (Bognola, 1995), contrariando a suposição anterior.

Na fração terra fina ($\phi < 2$ mm) a necessidade de extrações sucessivas com DCB_{80} também é variável, como demonstraram as extrações realizadas por Corrêa (1984) em amostras de horizontes B de Latossolos e Argissolos. Nesta fração, além da mineralogia e do teor de óxidos de ferro pedogênicos, o número de extrações sucessivas e a estimativa do Fe_d podem ser afetados pela ocorrência de concreções ferruginosas e de outras fontes de ferro. Em Latossolos desenvolvidos de rochas máficas e itabiríticas, é comum a ocorrência de óxidos de ferro litogênicos como a magnetita (Fe_3O_4), que, embora seja considerada resistente ao DCB_{80} , pode solubilizar pequenas quantidades de ferro durante este procedimento de extração (McKeague et al., 1971; Walker, 1983; Parfitt e Childs, 1988; Fine e Singer, 1989). Resende (1976) verificou a necessidade de vinte extrações sucessivas com DCB_{80} na fração terra fina de um Latossolo Vermelho para a solubilização da magnetita e da ilmenita, uma vez que nas amostras constituídas somente por goethita e hematita a inflexão da curva de solubilização do ferro ocorreu após quatro extrações sucessivas.

Hematitas residuais formadas em ambientes não pedogênicos, também referidas como hematitas "primárias", devido a sua alta cristalinidade, apresentam maior resistência à dissolução por DCB_{80} do que os óxidos de ferro formados no ambiente pedogênico (Campbell e Schwertmann, 1984), podendo desta maneira afetar também o número de extrações e interferir na estimativa do Fe_d .

Os teores de ferro na forma de Fe_o e Fe_d permitem inferir, através da razão Fe_o/Fe_d , a proporção das formas de maior e menor cristalinidade dentre

os óxidos de ferro pedogênicos, sendo esta, um primeiro indicativo da presença de ferrihidrita no solo (Schwertmann et al., 1982; Schwertmann e Kämpf, 1983). É um parâmetro utilizado na caracterização da reatividade desses minerais no solo e de processos pedogenéticos. Em Latossolos, normalmente observam-se valores de $Fe_o/Fe_d < 0,05$ (Kämpf et al., 1988), embora valores mais elevados ($< 0,15$) possam ser determinados em horizontes A devido ao acúmulo de compostos orgânicos. Em solos de regiões temperadas a razão Fe_o/Fe_d varia entre 0,2 e 0,4, refletindo a associação de goethita mal cristalizada e ferrihidrita (Cornell e Schwertmann, 1996), podendo alcançar valores elevados (entre 0,5 e 1) em ambientes submetidos a condições redutoras, que propiciam a dissolução de óxidos de ferro cristalinos e sua reprecipitação em formas menos estáveis (Schwertmann e Kämpf, 1983); ou em horizontes B espódicos ou plácicos, devido ao elevado conteúdo de matéria orgânica (Campbell e Schwertmann, 1984).

A razão entre os teores de Fe_d e Fe_t (Fe_d/Fe_t) possibilita inferir a proporção do ferro já liberado pelo intemperismo de minerais primários e do ferro precipitado na forma de óxidos de ferro pedogênicos, bem como a presença de fonte de ferro para a formação potencial desses minerais, sendo portanto indicativa do estágio de intemperismo do solo. Razões $Fe_d/Fe_t > 0,8$ geralmente observadas em Latossolos (Melo et al., 1984; Dick, 1986; Kämpf et al., 1988), indicam que $> 80\%$ do ferro está na forma de óxidos de ferro pedogênicos e o restante na estrutura de argilominerais, alumino-silicatos primários ou óxidos de ferro litogênicos (magnetita, ilmenita).

A extração dos óxidos de ferro pedogênicos possibilita estimar, além do ferro, o teor de outros metais solubilizados pelos procedimentos DCB₈₀ e DCB₂₀. Estes metais, principalmente o alumínio, tem sido interpretados como

elementos que substituem o ferro na estrutura cristalina (Schwertmann e Latham, 1986; Schwertmann e Carlson, 1994; Anjos et al., 1995; Trolard et al., 1995; Kämpf e Schwertmann, 1998), sendo importantes na caracterização dos óxidos de ferro e na relação destes com o pedoambiente. No caso do alumínio, esta interpretação pode ser afetada pela dissolução parcial de alumino-silicatos e óxidos de alumínio de baixa cristalinidade durante as extrações com DCB (Follett et al., 1965), como indicam os resultados de difratometria diferencial de raios x dos reflexos da caulinita e da gibbsita antes e após o tratamento das amostras com extrações sucessivas por DCB₈₀ (Curi, 1983); bem como os teores crescentes de ferro, alumínio, magnésio e potássio em extrações sucessivas, atribuídos a dissolução parcial de micas (Arshad et al., 1972; Barbosa et al., 1991).

Dada a importância na caracterização do solo da estimativa do teor de ferro referente aos óxidos de ferro pedogênicos (Fe_d), e considerando a variabilidade no número de extrações sucessivas com o procedimento DCB₈₀, bem como a incerteza quanto à equivalência entre estimativas obtidas por este procedimento e os que utilizam uma única extração em temperatura ambiente (DCB₂₀), o estudo objetivou avaliar, na fração argila de solos de várias regiões do Brasil, a eficiência dos procedimentos de dissolução seletiva DCB₈₀, em extrações sucessivas, e DCB₂₀, visando sua utilização em análises de rotina. Além disso, buscou determinar sua viabilidade na estimativa química da substituição por Al^{3+} na estrutura da goethita e da hematita em relação a estimativa obtida por difratometria de raios x (DRX).

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1 Seleção das amostras

Foram selecionadas 22 amostras da fração argila ($\phi < 2 \mu\text{m}$) oriundas de diferentes regiões do Brasil (Figura 1), sendo 19 amostras provenientes de horizontes B latossólicos (Latosolos), uma de horizonte B plíntico (Plintossolo), uma de horizonte B incipiente (Cambissolo) e uma de saprolito de riolito (Tabela 3). Metade das amostras são goethíticas [$\text{Hm}/(\text{Hm}+\text{Gt})=0$], e, devido a inexistência de amostras com hematita e sem goethita, foram selecionadas amostras hematíticas com alta relação $\text{Hm}/(\text{Hm}+\text{Gt})$. As amostras apresentam também ampla variação quanto aos conteúdos de caulinita e gibbsita na fração argila (Tabela 3).

2.2.2 Obtenção da fração argila ($\phi < 2 \mu\text{m}$)

A separação da fração argila foi realizada por sedimentação, após duas horas de dispersão em agitador horizontal, de 50 g da fração terra fina ($\phi < 2 \text{mm}$) em 300 mL de água destilada, com adição de 2 mL de NaOH 1 N como agente dispersante. A argila foi floculada com HCl 0,1 N, lavada por duas vezes com solução álcool:água na proporção 1:1 e secada em estufa a 50°C.



Figura 1- Localização geográfica dos solos onde as amostras foram coletadas.

TABELA 3- Classificação, localização, material de origem, mineralogia e razão Hm/(Hm+Gt) das amostras goethíticas (G) e hematíticas (H).

Amostra	Classe ¹	Localização	Material de origem	Gb/(Gb+Kt) ²	Hm/(Hm+Gt) ³	Fonte ⁴
G1	LA	São José dos Campos-SP	sed. areno-argiloso	0,41	0,00	a
G2	LA	Resende-RJ	sed. argilo-arenoso	0,16	0,00	b
G3	FX	Romaria-MG	sed. argiloso	0,84	0,00	a
G4	LA	Franca-SP	sed. areno-argiloso	0,82	0,00	a
G5	LB	Anápolis-GO	sed. pelítico	0,66	0,21	a
G6	LA	Guaíra-SP	basalto	0,00	0,00	c
G7	SA	São Francisco de Paula-RS	riolito	0,02	0,00	d
G8	LB	Juiz de Fora-MG	charnokhito	0,68	0,00	b
G9	LB	Campina Grande do Sul-PR	migmatito	0,05	0,00	b
G10	CH	Canela-RS	riolito	0,00	0,00	d
G11	LA	Uberaba-MG	sed. argiloso	1,00	0,00	e
H12	LV	Ribeirão Preto-SP	basalto	0,55	0,90	a
H13	LV	Ivaiporã-PR	basalto	0,00	0,87	b
H14	LV	Congonhas-MG	itabirito	1,00	0,91	b
H15	LV	Araraquara-SP	basalto	0,48	0,96	a
H16	LV	Guaíra-SP	basalto	0,56	0,97	c
H17	LV	Santo Ângelo-RS	basalto	0,00	0,90	f
H18	LV	ni	ni	0,49	0,96	b
H19	LV	Guaíra-SP	basalto	0,68	0,95	c
H20	LV	Centralina-MG	basalto	0,47	0,95	g
H21	LV	Londrina-PR	basalto	0,26	0,93	b
H22	LV	ni	basalto	0,35	0,94	f

¹ Embrapa (1999) – LA = Latossolo Amarelo; FX = Plintossolo Háplico; LB = Latossolo Bruno; CH = Cambissolo Húmico; LV = Latossolo Vermelho; SA = Saprólito

^{2, 3} Razões estimadas no presente estudo (Gb = gibbsita; Kt = caulinita; Hm = hematita; Gt = goethita)

⁴ Fonte: a = Camargo et al., 1988; b = III RCC-Rio de Janeiro, 1984; c = Oliveira e Prado, 1995; d = Kämpf e Schwertmann, 1995; e = Motta, 1988; f = Dick, 1986; g = Resende, 1976; ni = não informado.

2.2.3 Extrações do ferro

A extração do ferro total (Fe_t) nas amostras foi realizada pelo método do ataque ácido com HCl 6 N (Dick, 1986).

O teor de ferro referente aos óxidos de ferro de baixa cristalinidade (Fe_o) foi determinado pelo método do oxalato de amônio 0,2 M (Schwertmann, 1964).

A extração do teor de ferro referente aos óxidos de ferro pedogênicos (Fe_d) foi realizada por dois procedimentos de dissolução que utilizam o sistema ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB): (1) DCB a 80°C ($Fe\text{-DCB}_{80}$) (Mehra e Jackson, 1960), em quatro extrações sucessivas. Em cada extração de 15 minutos adicionou-se 1 g de ditionito de sódio ($Na_2S_2O_4$), parcelado em três alíquotas (\cong 0,33 g), a 200 mg de amostra contida em 40 mL de solução citrato-Na 0,3 M ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$) : bicarbonato-Na 1 M ($NaHCO_3$), na razão 8:1, em tubo de centrifuga com 50 mL de volume. Após a adição de cada alíquota de ditionito de sódio, a suspensão foi agitada manualmente com uma espátula por 1 minuto. A temperatura de extração foi mantida rigorosamente em 80°C. Ao fim de cada etapa de extração a suspensão foi centrifugada a 3000 rpm por 5 minutos e o extrato coletado foi completado a 50 mL em balão volumétrico; e (2) DCB à temperatura ambiente ($Fe\text{-DCB}_{20}$) (Holmgren, 1967, modificado), em uma única extração de 16 horas. Neste procedimento, em tubos plásticos com 50 mL de volume, adicionou-se 2 g de ditionito de sódio a 200 mg de amostra contida em 40 mL de solução citrato-Na 0,3 M : bicarbonato-Na 1 M, na razão 8:1. Os tubos foram tampados e agitados à temperatura ambiente (\cong 20°C) em agitador rotativo a 50 rpm. Ao fim da extração a suspensão foi centrifugada a 3000 rpm por 5 minutos e o extrato coletado foi completado a 50 mL em balão volumétrico.

Os teores de ferro solubilizados em todos os extratores, e os teores de alumínio (Al_d) nos extratos de DCB, foram determinados por espectroscopia de absorção atômica (EAA).

Em todos os procedimentos de extração foram utilizados reagentes da marca Merck, observando-se os prazos de validade estabelecidos pela empresa.

2.2.4 Difratometria de raios x

A difratometria de raio x (DRX) foi realizada em difratômetro Philips do tipo PW 1840, equipado com tubo de cobalto e filtro de ferro, em voltagem de 35 kV e corrente de 25 mA. As lâminas foram preenchidas com material em pó ($< 2 \mu\text{m}$), tendo as leituras sido realizadas no intervalo de 23 a $44^\circ 2\theta$.

A posição dos reflexos e a largura a meia altura foram obtidas utilizando recursos do software APD (Philips Analytical X-ray Almelo, 1995), que comanda o difratômetro. A posição dos reflexos nos difratogramas foi corrigida pela adição de 10% de halita (NaCl) como padrão interno em cada amostra examinada; e o desvio instrumental foi corrigido utilizando-se a curva do quartzo (0,5-1,0 mm).

A substituição por Al^{3+} na goethita foi calculada pela regressão entre o Al^{3+} e a dimensão c , conforme a equação: $Al(\text{mol mol}^{-1}) = 17,30 - 5,72 \times c$ (nm), onde $c = 1/\sqrt{(1/d_{111}^2) - (1/d_{110}^2)}$ (Schulze, 1984).

A substituição por Al^{3+} na hematita foi calculada pela regressão entre o Al^{3+} e a dimensão a_0 , conforme a equação: $Al(\text{mol mol}^{-1}) = 31,09 - 6,17 \times a_0$ (nm), onde $a_0 = d_{110} \times 2$ (Schwertmann et al., 1979).

A razão hematita/(hematita+goethita) foi estimada dos reflexos 012 da hematita, multiplicados por 3,5, e 110 da goethita.

A razão gibbsita/(gibbsita+caulinita) foi estimada dos reflexos 001 da caulinita e 002 da gibbsita em difratogramas da fração argila desferrificada, cujas lâminas com material em pó foram lidas no intervalo de 13 a 25 °2θ.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Teores de ferro

As amostras apresentaram a seguinte amplitude nos teores das diferentes formas de ferro: 60 a 311 g kg⁻¹ de Fe_t extraído com HCl 6 N; 45 a 267 g kg⁻¹ de Fe_d extraído com DCB₈₀ (Σ das 4 extrações); e 0,4 a 6,1 g kg⁻¹ de Fe_o extraído com oxalato de amônio 0,2 M (Tabela 4).

Os valores da razão Fe_d/Fe_t mostraram uma amplitude de 0,68 a 0,87, situando-se próximos a 0,8 na maioria das amostras, indicando que a maior parte do ferro encontra-se na forma de óxidos de ferro pedogênicos e em menor proporção como constituinte de alumino-silicatos primários e secundários e de óxidos de ferro litogênicos (magnetita, ilmenita) (Resende, 1976; Kämpf et al., 1988; Dick, 1986). Além disso, os baixos valores da razão Fe_o/Fe_d (< 0,05) indicaram que esses óxidos são predominantemente cristalinos (goethita, hematita e maghemita), com teores muito baixos de ferrihidrita (Schwertmann et al., 1982), condizente com a natureza latossólica da maioria das amostras.

2.3.2 Procedimento de extração DCB₈₀

Os teores de Fe_d extraídos em cada extração e as percentagens cumulativas determinados pelo procedimento DCB₈₀, nas quatro extrações

TABELA 4- Formas de ferro e suas respectivas relações nas amostras goethíticas (G) e hematíticas (H).

Amostra	Fe _t ¹	Fe _d ²	Fe _o ³	Fe _d /Fe _t	Fe _o /Fe _d
	-----g.kg ⁻¹ -----				
G1	60,2	45,4	0,6	0,75	0,01
G2	62,7	48,3	0,4	0,77	0,01
G3	134,0	110,6	0,5	0,83	0,00
G4	94,7	77,0	0,5	0,81	0,01
G5	100,8	77,0	0,5	0,76	0,01
G6	104,5	77,7	3,6	0,74	0,05
G7	252,0	199,5	2,1	0,79	0,01
G8	150,0	114,1	0,8	0,76	0,01
G9	115,6	79,1	1,1	0,68	0,01
G10	265,6	224,8	5,6	0,85	0,02
G11	69,6	54,0	0,8	0,78	0,01
H12	166,0	141,5	2,9	0,85	0,02
H13	145,1	126,4	3,4	0,87	0,03
H14	311,1	267,6	4,8	0,86	0,02
H15	174,6	147,0	3,9	0,84	0,03
H16	182,0	150,7	3,1	0,83	0,02
H17	132,8	99,2	3,1	0,75	0,03
H18	182,0	129,2	4,2	0,71	0,03
H19	190,6	153,4	4,8	0,80	0,03
H20	193,0	157,2	5,2	0,81	0,03
H21	178,3	132,4	6,1	0,74	0,05
H22	148,8	106,1	4,4	0,71	0,04

¹ HCl 6 N

² DCB₈₀-Σ4

³ Oxalato de NH₄

sucessivas, são mostrados na Tabela 5. Os resultados indicaram que a remoção de Fe_d na primeira extração (Fe-DCB₈₀-1) foi superior a 90% da totalidade do Fe_d removido nas quatro extrações sucessivas (Fe-DCB₈₀-Σ4) na maioria das amostras, diferentemente dos resultados de outros autores (Curi, 1983; Gualberto et al., 1987; Barbosa et al., 1991; Bognola, 1995; Motta, 1999; Nunes, 1999).

As menores extrações de Fe-DCB₈₀-1, entre 81 e 87%, foram verificadas em quatro amostras goethíticas que apresentaram alta substituição por Al^{3+} na goethita (G4, G5, G8 e G11), determinada por difratometria de raios x (Tabela 7). Estes resultados sugerem que o efeito estabilizante do alumínio na estrutura da goethita, observado em diversos estudos de dissolução seletiva com DCB (Torrent et al., 1987; Bryant e Macedo, 1990; Jeanroy et al., 1991), condicionou em maior grau a eficiência da primeira extração com DCB₈₀ nessas amostras. Além disso, não foi constatado o efeito da concentração de Fe_d na eficiência deste procedimento, como verificado por Motta (1999).

Na segunda extração (Fe-DCB₈₀-2), praticamente a totalidade do Fe-DCB₈₀-Σ4 (> 98%) foi removido em todas as amostras, como demonstra a inflexão das curvas cumulativas de ferro ao longo das extrações (Figura 2 a, b). Esta inflexão, associada a descoloração das amostras (coloração cinza ou branca) pode ser considerada como indicativo da remoção praticamente completa dos óxidos de ferro pedogênicos após duas extrações sucessivas pelo procedimento DCB₈₀.

2.3.3 Procedimento de extração DCB₂₀

O procedimento de extração DCB₂₀, considerando todas as amostras, removeu em média 84% dos teores de Fe-DCB₈₀-Σ4 e 89% dos teores de Fe-

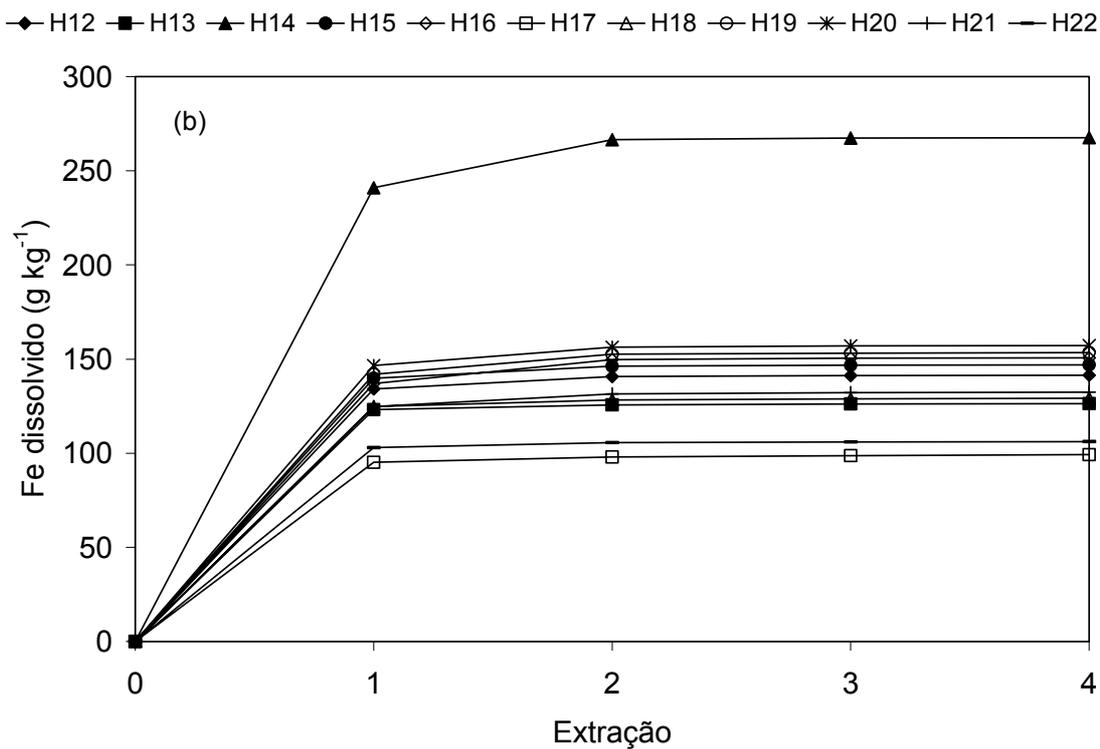
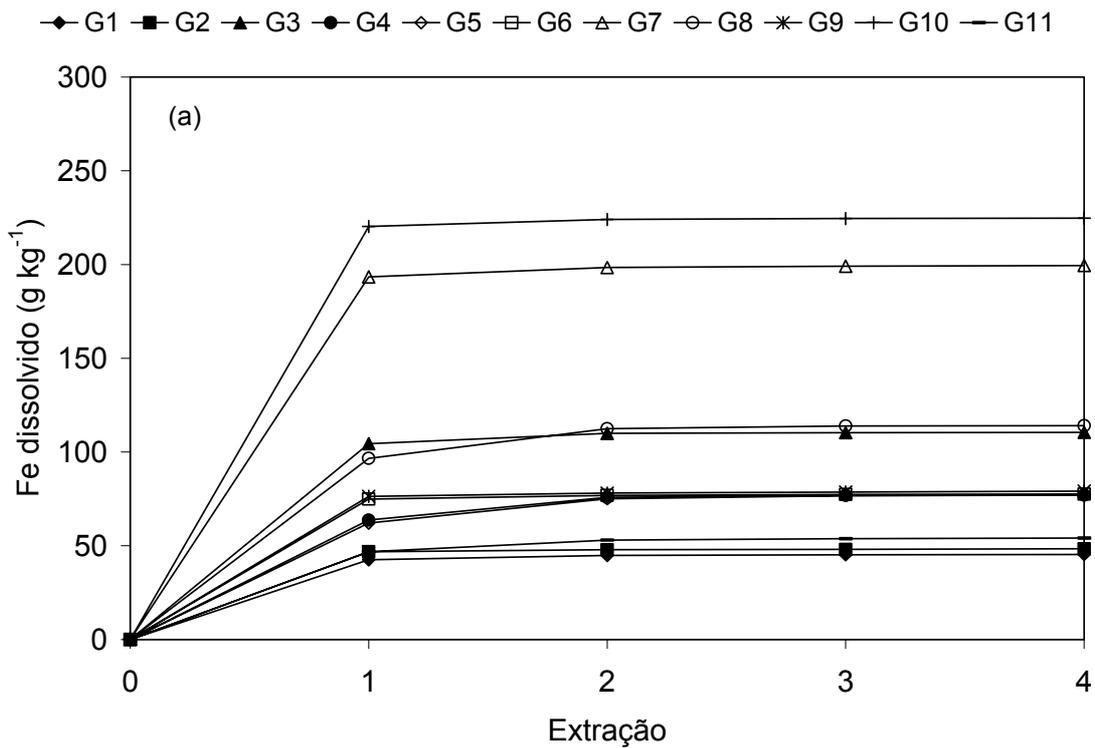


FIGURA 2- Teor de Fe-DCB₈₀ cumulativo ao longo das quatro extrações sucessivas nas amostras goethíticas (a) e hematíticas (b).

DCB₈₀-1 (Tabela 5). Estes resultados estão de acordo com estudos anteriores em amostras de horizontes B latossólicos (Camargo et al., 1988). Entretanto, no presente estudo, a menor efetividade do procedimento DCB₂₀ foi condicionada pela resistência da goethita à dissolução. As amostras goethíticas mostraram uma amplitude da razão Fe-DCB₂₀/Fe-DCB₈₀-Σ4 de 0,31 a 1,04, tendo o procedimento DCB₂₀ extraído em média somente 68% do teor de Fe-DCB₈₀-Σ4. Nas amostras hematíticas a amplitude foi menor, situando-se entre 0,95 e 1,07, indicando uma similaridade na remoção do Fe_d pelos dois procedimentos (Tabela 5).

A variabilidade da razão Fe-DCB₂₀/Fe-DCB₈₀-Σ4 permitiu a separação das amostras goethíticas em três grupos, de acordo com a eficiência de extração do procedimento DCB₂₀: o primeiro, constituído pelas amostras G1, G4, G5, G8 e G11, com teores de Fe_d subestimados entre 50 e 70%; o segundo, formado pelas amostras G2, G6 e G9, subestimados entre 20 e 30%; e o terceiro, representado pelas amostras G3, G7 e G10, cujos teores determinados por ambos os procedimentos foram equivalentes.

Desta variabilidade da razão Fe-DCB₂₀/Fe-DCB₈₀-Σ4 87% pode ser explicada pela substituição por Al³⁺ na goethita, determinada por difratometria de raios x (Tabela 7), com base na análise de regressão simples $y = -1,97x + 1,17$; $r = -0,87$; $n = 11$ (Figura 3 a), indicando que o procedimento DCB₂₀ foi mais sensível ao efeito estabilizante do alumínio na estrutura da goethita comparado ao efeito verificado anteriormente no procedimento DCB₈₀.

Diferentemente foi o caso das amostras hematíticas (Figura 3 b), que apresentaram estreita semelhança entre os teores de ferro removidos por ambos os procedimentos, com a média da razão Fe-DCB₂₀/Fe-DCB₈₀-Σ4 tendo sido a unidade (Tabela 5). Esta similaridade nas amostras hematíticas, também

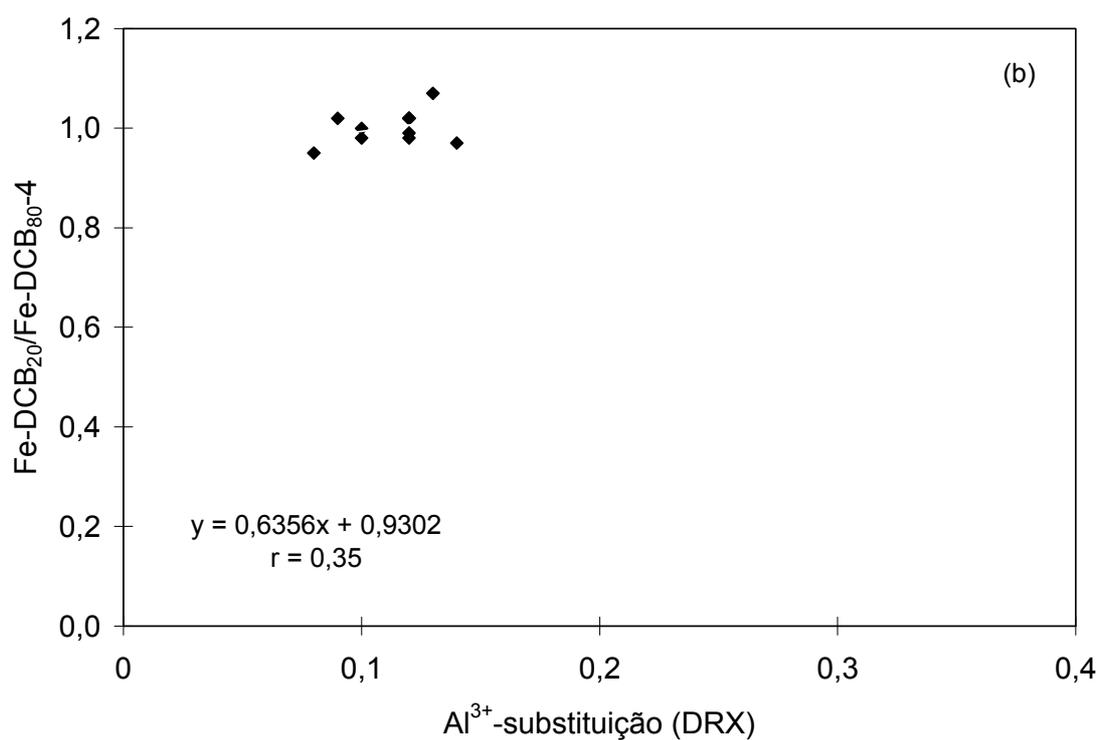
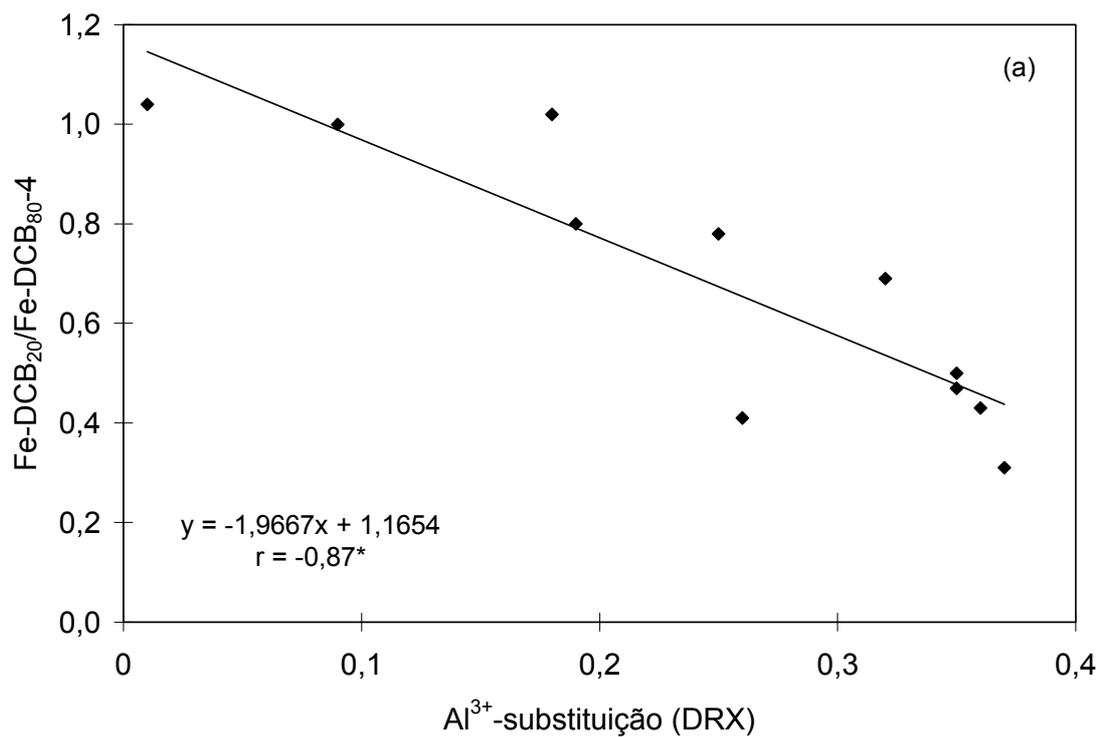


FIGURA 3- Regressão entre a razão Fe-DCB₂₀/Fe-DCB_{80-Σ4} e a substituição por Al³⁺ em mol mol⁻¹ determinada por difratometria de raios x nas amostras goethíticas (a) e hematíticas (b). * Coeficiente da equação significativo a 1%.

observada nas amostras G3, G7, G9, possivelmente está relacionada a menor incorporação possível de alumínio na estrutura da hematita ($0,16 \text{ mol mol}^{-1}$) em relação a da goethita ($0,33 \text{ mol mol}^{-1}$), sendo portanto, o efeito estabilizante do alumínio menos pronunciado na hematita e em goethitas com baixa substituição por Al^{3+} .

2.3.4 Extração de Al-DCB

Em contraste à remoção de ferro, as percentagens cumulativas de Al_d extraído pelo procedimento DCB_{80} mostraram uma maior evolução ao longo das quatro extrações sucessivas (Tabela 6), evidenciada pela menor inflexão das curvas cumulativas de alumínio (Figura 4 a, b). Esta evolução pode ser explicada pela abundância de caulinita e gibbsita nas amostras utilizadas no presente estudo (Tabela 3), que segundo Curi (1983) são parcialmente dissolvidas ao longo das extrações sucessivas com DCB_{80} , superestimando os teores de Al-DCB_{80} . Isto ocorre provavelmente por reações de complexação pelo citrato de sódio, catalizadas pela temperatura elevada do procedimento, como observado na dissolução da hematita por este complexante a diferentes temperaturas (Zhang et al., 1985).

Neste estudo, uma comparação entre os teores de Al-DCB_{20} e $\text{Al-DCB}_{80-\Sigma 4}$ é viável somente para 14 amostras, nas quais os óxidos de ferro foram totalmente removidos pelos dois procedimentos (três amostras goethíticas G3, G7, G10, e todas as amostras hematíticas). Estas amostras mostraram uma amplitude da razão $\text{Al-DCB}_{20}/\text{Al-DCB}_{80-\Sigma 4}$ de 0,61 a 0,94, com os teores de alumínio extraídos pelo procedimento DCB_{20} em média 22% inferiores aos extraídos pelo procedimento DCB_{80} em quatro extrações (Tabela 6). Entretanto, os teores de Al-DCB_{20} foram, na média, somente 4% inferiores aos teores de

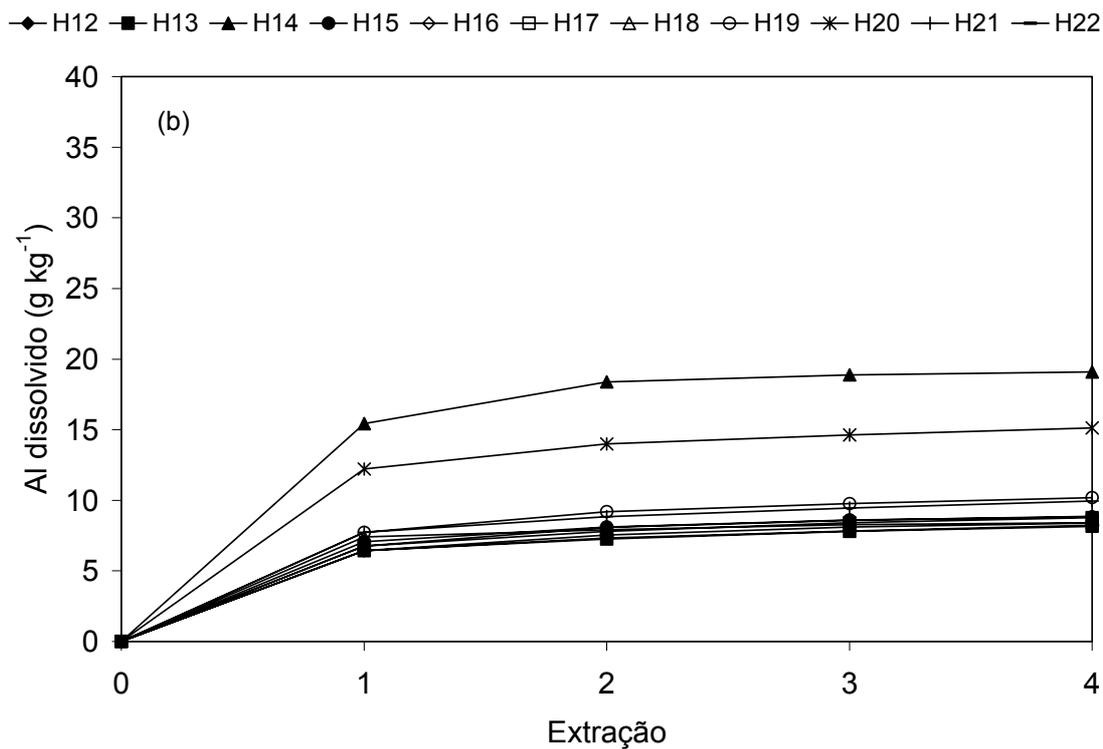
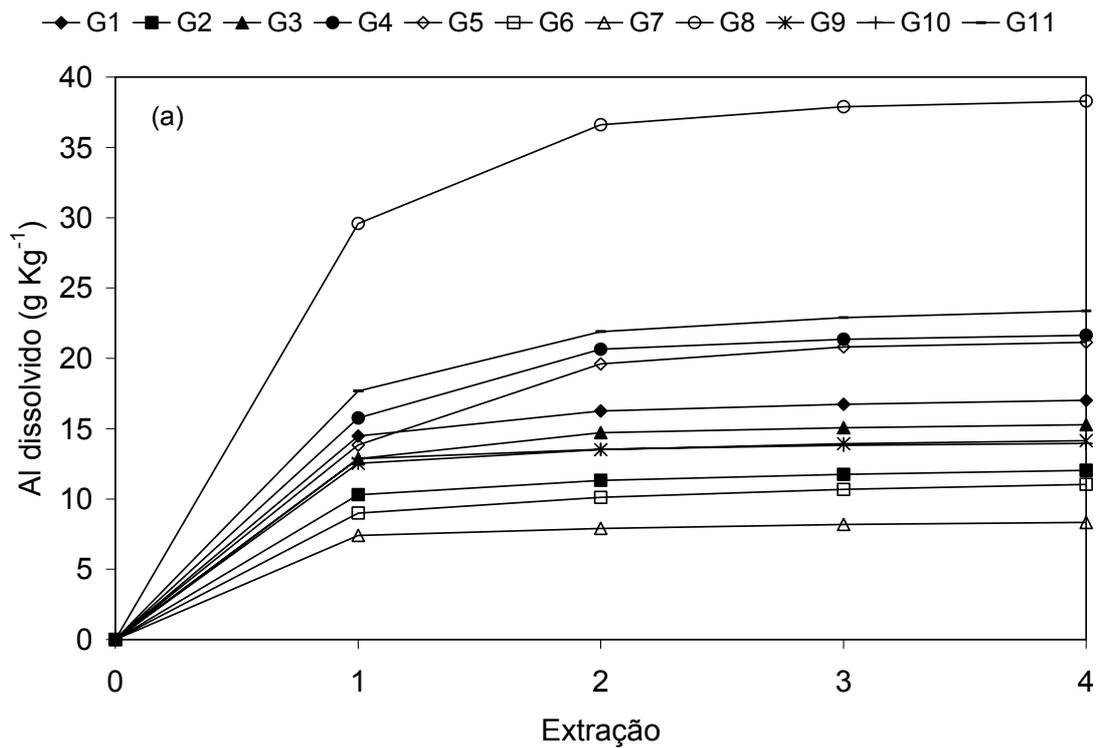


FIGURA 4- Teor de Al-DCB₈₀ cumulativo ao longo das quatro extrações sucessivas nas amostras goethíticas (a) e hematíticas (b).

alumínio da primeira extração pelo procedimento DCB₈₀ (Al-DCB₈₀-1), com a amplitude da razão Al-DCB₂₀/Al-DCB₈₀-Σ1 situando-se entre 0,75 e 1,04, sugerindo que no procedimento DCB₂₀ não ocorreu dissolução significativa de Al³⁺ de outras fontes além dos óxidos de ferro pedogênicos. Isto deve-se possivelmente a menor temperatura de extração, que não possibilita alcançar a energia de ativação necessária para remover o complexo citrato-Al³⁺ da superfície de alumino-silicatos e óxidos de alumínio (Zhang et al., 1985).

A extração de Al³⁺ de outras fontes pode gerar uma estimativa equivocada da substituição por Al³⁺ na estrutura dos óxidos de ferro pedogênicos. Alguns autores tem buscado alternativas para evitar este problema, embora invariavelmente estas necessitem procedimentos adicionais. Jeanroy et al. (1991) propôs uma pré-extração com citrato-bicarbonato de sódio (CB), determinando o teor de alumínio estrutural nos óxidos de ferro pela diferença entre o teor de Al-DCB–Al-CB. Fitzpatrick e Schwertmann (1982) observaram uma melhor correlação entre a substituição por Al³⁺ determinada quimicamente e a calculada por difratometria de raios x após a eliminação de outras fontes de Al³⁺ através da concentração dos óxidos de ferro com NaOH 5 M (Kämpf e Schwertmann, 1982).

2.3.5 Substituição isomórfica do Fe³⁺ por Al³⁺

Neste estudo foi assumido que a estimativa mais confiável da substituição por Al³⁺ na goethita e hematita é a obtida por difratometria de raios x (DRX). A partir disso, foi verificada qual é a melhor estimativa química da substituição por Al³⁺ em relação à determinada por DRX. As estimativas determinadas quimicamente combinaram o teor de ferro extraído com o procedimento DCB₈₀ nas quatro extrações (Fe-DCB₈₀-Σ4) com o teor de

alumínio cumulativo extraído na primeira extração com DCB₈₀ (Al-DCB₈₀-1), segunda (Al-DCB₈₀-2) e quarta (Al-DCB₈₀-Σ4); e com o teor de alumínio extraído com o procedimento DCB₂₀ (Al-DCB₂₀).

Os valores da substituição por Al³⁺ na goethita e hematita, estimados quimicamente e por DRX, encontram-se na Tabela 7. A estimativa da substituição por Al³⁺ obtida por DRX na goethita mostrou uma variação entre 0,01 e 0,37 mol mol⁻¹, estando dentro do intervalo geralmente observado (Curi, 1983, Dick, 1986; Schwertmann e Kämpf, 1985; Kämpf et al., 1988). Na hematita a variação foi menor, com valores entre 0,08 e 0,14 mol mol⁻¹, na sua maioria próximos ao limite máximo de substituição que é 0,16 mol mol⁻¹ (Curi, 1983, Dick, 1986; Schwertmann e Kämpf, 1985; Kämpf et al., 1988).

Nas amostras goethíticas, a correlação entre a substituição por Al³⁺ estimada quimicamente e por DRX mostrou graus de associação significativos e semelhantes (Figura 5 a, b). Na plotagem dos valores estimados quimicamente, onde considerou-se somente os teores de Al-DCB₈₀-1, em relação aos valores estimados por DRX, os pontos posicionaram-se muito próximos a linha 1:1 (Figura 5 a), indicando maior similaridade entre as estimativas. Por outro lado, quando foram considerados os teores de Al-DCB₈₀-Σ4, os pontos situaram-se acima da linha 1:1, indicando que comparativamente aos valores obtidos por DRX, o somatório de quatro extrações superestimou a substituição por Al³⁺ (Figura 5 b).

As estimativas não mostraram o mesmo grau de associação nas amostras hematíticas devido a menor amplitude da substituição por Al³⁺ nessas amostras (Figura 6 a, b) (Tabela 7). Além disso, diferentemente do verificado nas goethitas, a estimativa da substituição por Al³⁺ segundo os teores de Al-DCB₈₀-1 foram na maioria inferiores aos estimados pela DRX (Figura 6 a),

TABELA 7- Valores da relação $Al_d/(Al_d+Fe_d)$ para combinações entre o teor de Fe-DCB_{80-Σ4} e os teores de Al-DCB₈₀ na primeira, segunda e quarta extrações, e o Al-DCB₂₀; e a estimativa obtida por difratometria de raios x (DRX).

Amostra	$Al_d/(Al_d+Fe_d)$				DRX
	Al-DCB _{80-Σ4}	Al-DCB ₈₀₋₂	Al-DCB ₈₀₋₁	Al-DCB ₂₀	
-----mol mol ⁻¹ -----					
G1	0,44	0,43	0,40		0,35
G2	0,34	0,33	0,31		0,32
G3	0,22	0,22	0,19	0,20	0,18
G4	0,37	0,36	0,30		0,37
G5	0,36	0,34	0,27		0,26
G6	0,23	0,21	0,19		0,19
G7	0,08	0,08	0,07	0,07	0,01
G8	0,41	0,40	0,35		0,36
G9	0,27	0,26	0,25		0,25
G10	0,11	0,11	0,11	0,11	0,09
G11	0,47	0,46	0,40		0,35*

H12	0,11	0,10	0,09	0,09	0,12
H13	0,12	0,11	0,10	0,09	0,10
H14	0,13	0,12	0,11	0,11	0,09
H15	0,11	0,10	0,09	0,09	0,12
H16	0,11	0,10	0,08	0,10	0,12
H17	0,15	0,14	0,12	0,10	0,08
H18	0,12	0,11	0,11	0,11	0,13
H19	0,12	0,11	0,09	0,08	0,12
H20	0,17	0,16	0,14	0,11	0,14
H21	0,13	0,12	0,11	0,10	0,10
H22	0,14	0,12	0,11	0,10	0,12

*Fonte: Motta, 1988

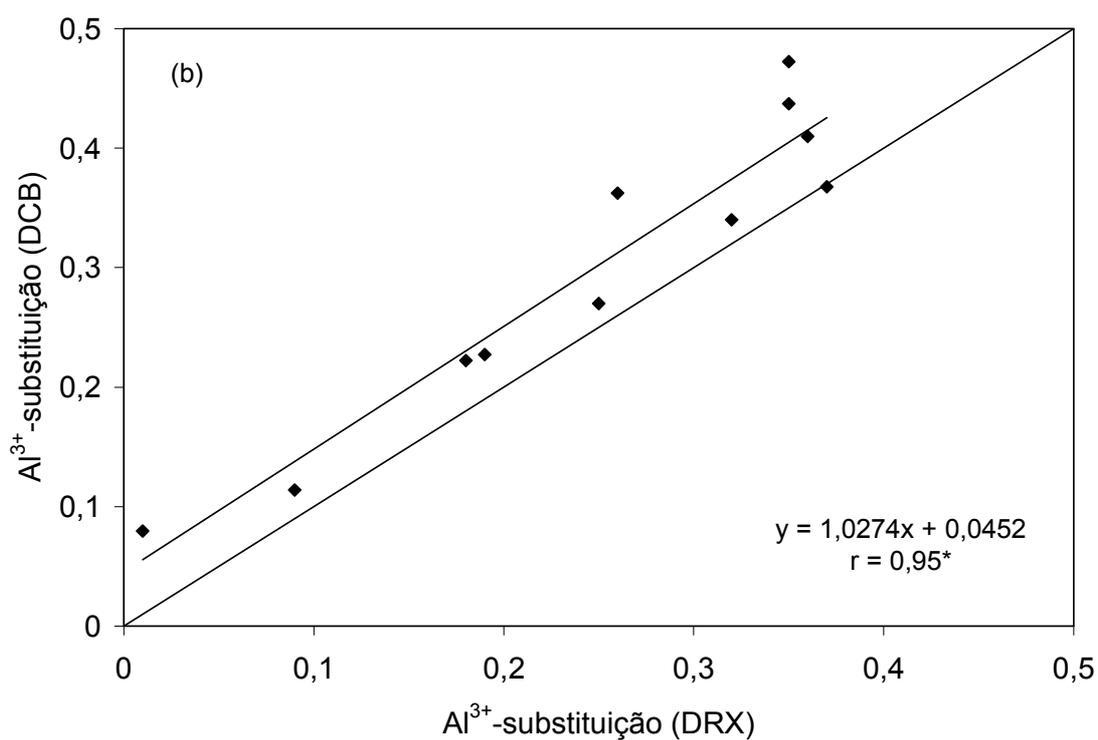
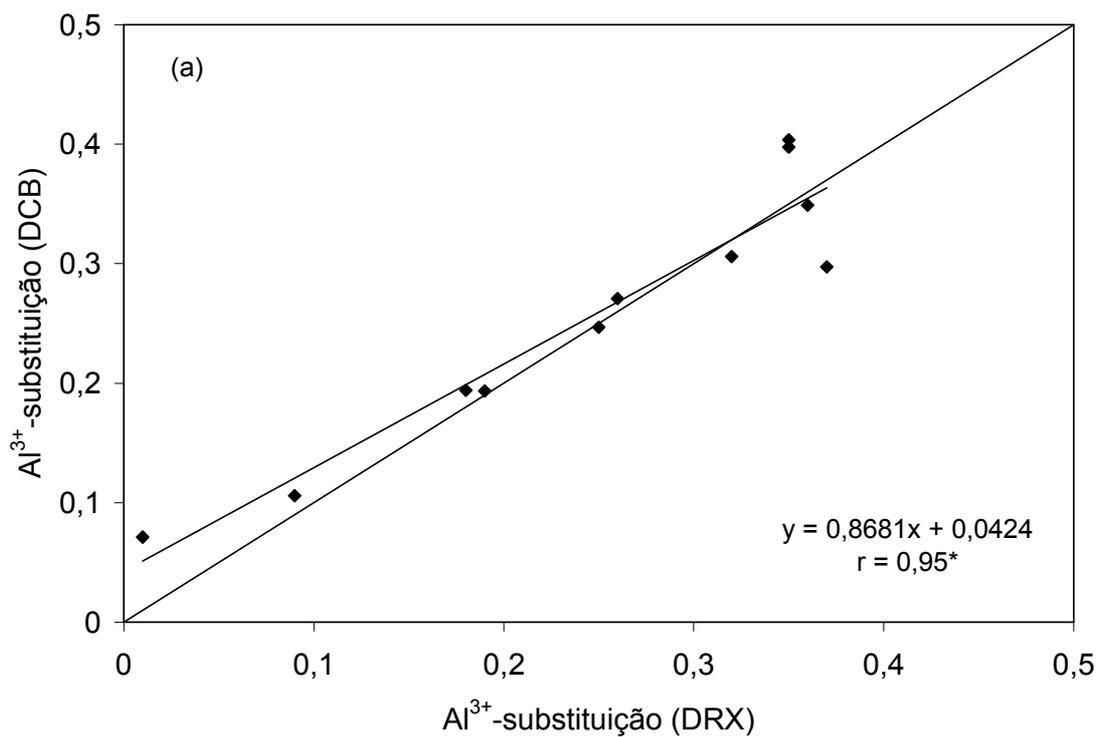


FIGURA 5- Correlação entre os valores da substituição por Al³⁺ em mol mol⁻¹ estimados quimicamente: considerando os teores de Al-DCB₈₀-1 (a) e de Al-DCB₈₀-Σ4 (b); e os valores de Al³⁺ em mol mol⁻¹ estimados por difratometria de raios x, nas amostras goethíticas. *Coeficiente da equação significativo a 1%.

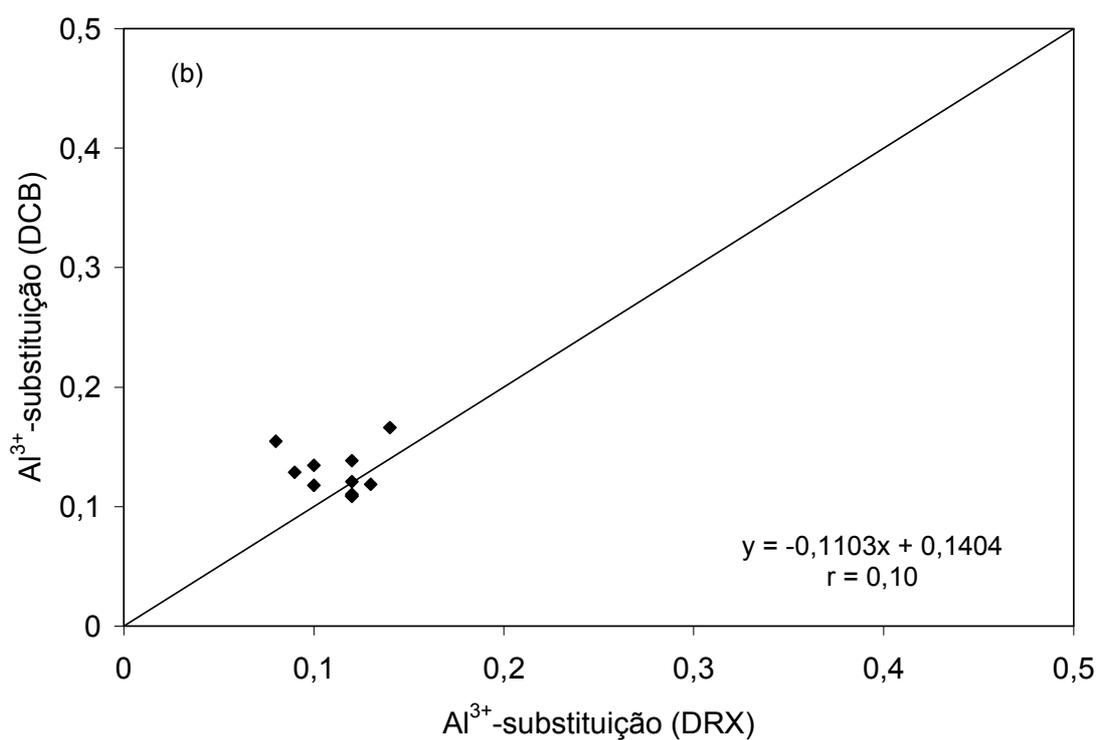
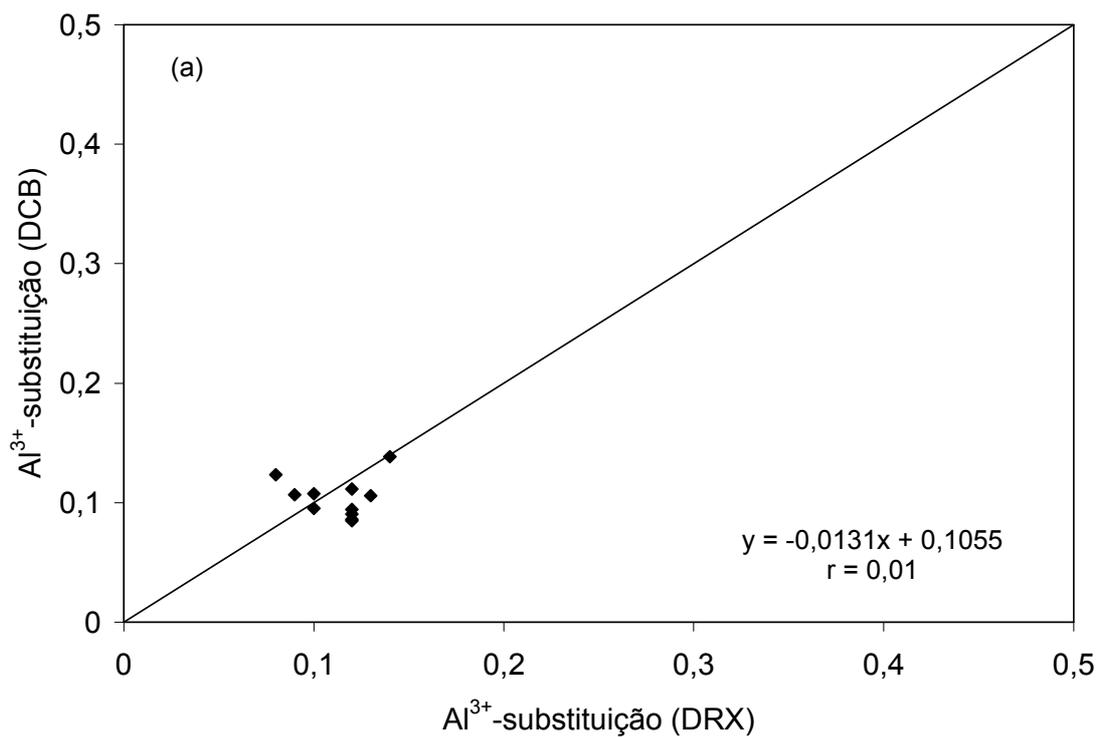


FIGURA 6- Correlação entre os valores da substituição por Al³⁺ em mol mol⁻¹ estimados quimicamente: considerando os teores de Al-DCB₈₀-1 (a) e de Al-DCB₈₀-Σ4 (b); e os valores de Al³⁺ em mol mol⁻¹ estimados por difratometria de raios x, nas amostras hematíticas.

embora a sucessão de extrações tenha determinado um aumento dos valores estimados quimicamente (Figura 6 b).

Uma explicação para este comportamento no caso das hematitas, pode ser a ocorrência de maghemita na fração argila, interferindo na estimativa química da substituição por Al^{3+} na hematita, já que ambas são dissolvidas pelo procedimento DCB. A maghemita pedogênica praticamente não apresenta Al^{3+} estrutural quando formada pela oxidação subaérea da magnetita litogênica e, neste caso, pode ter causado um efeito de diluição do Al^{3+} na solução extratora, subestimando a substituição na hematita. Por outro lado, a maghemita pode apresentar Al^{3+} na estrutura quando formada pela transformação de outros óxidos por aquecimento (Schwertmann e Fechter, 1984), como por exemplo goethitas aluminosas.

Como no presente estudo foram identificados reflexos de maghemita na maioria das amostras hematíticas, este fato pode explicar em parte o baixo grau de associação entre as estimativas da substituição por Al^{3+} por métodos químicos e DRX.

2.4 CONCLUSÕES

O procedimento DCB₈₀ removeu mais de 90% do Fe_d na primeira extração na maioria das amostras, sendo que praticamente a totalidade dos óxidos de ferro pedogênicos (Fe_d) foram removidos após duas extrações sucessivas, independentemente do teor de óxidos de ferro nas amostras.

Na comparação DCB₈₀ e DCB₂₀, o procedimento DCB₂₀ foi efetivo na remoção do Fe_d somente nas amostras hematíticas. Nas amostras goethíticas, a eficiência da extração com DCB₂₀ decresceu com o aumento da substituição por Al³⁺ na goethita.

Nas amostras goethíticas, a melhor estimativa química da substituição por Al³⁺ comparativamente aos valores estimados por DRX foi a que utilizou os teores de Al_d extraídos na primeira extração com o procedimento DCB₈₀. As estimativas que utilizaram os teores cumulativos de Al_d da segunda e da quarta extrações foram superestimadas devido a remoção de alumínio de outras fontes, provavelmente caulinita e gibbsita, possivelmente por reações de complexação pelo citrato de sódio.

**3 ESTUDO 2 – CARACTERIZAÇÃO DE POPULAÇÕES DE GOETHITA E
HEMATITA EM SOLOS POLIGENÉTICOS**

3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Óxidos de ferro, termo inclusivo para óxidos e oxihidróxidos de ferro, são minerais que apresentam extensa distribuição em solos do mundo inteiro, em concentrações que variam de menos de 1 a mais de 500 g Fe kg⁻¹, dependendo do teor de ferro no material de origem e do estágio de intemperismo do solo. Exceto quando mascarados pela matéria orgânica, são notados visualmente pelo efeito pigmentante que imprimem ao solo, refletido em matizes brunas, amareladas ou avermelhadas, conforme o tipo ou a associação de tipos de óxidos de ferro presentes no solo (Bigham e Ciolkosz, 1993).

Estes minerais desempenham importante papel no comportamento físico e químico do solo mesmo quando presentes em pequenas concentrações, em função principalmente de sua alta reatividade e área superficial específica, bem como pelo caráter variável de suas cargas superficiais. Entre as propriedades mais influenciadas pelos óxidos de ferro destacam-se a agregação do solo, através da associação com outros minerais e compostos orgânicos (Barberis et al., 1991; Dick e Schwertmann, 1996) e a sorção de ânions, cátions e moléculas em suas superfícies (Biber et al., 1994; Cornell e Schwertmann, 1996).

Adicionalmente a seus efeitos no comportamento do solo, os óxidos de ferro são considerados importantes minerais indicadores de condições ambientais e de processos pedogenéticos (Fitzpatrick e Schwertmann, 1982; Schwertmann e Taylor, 1989; Kämpf e Curi, 2000). Isto não deve-se apenas a ampla ocorrência dos óxidos de ferro em solos, mas também, e mais significativamente, ao fato de eles variarem quanto ao tipo mineral (Tabela 1), à cristalinidade, à substituição isomórfica do ferro por outros cátions, e à cor dos cristais.

Uma vantagem fundamental na utilização dos óxidos de ferro como indicadores pedogênicos é a relativa facilidade com que os vários tipos são identificados, quantificados e caracterizados. Para tanto, são usadas uma série de técnicas de análise no estado sólido, como difração de raios x (DRX) (Schulze, 1981; Eggleton, 1988), espectroscopia Mössbauer (Murad, 1988; Fontes et al., 1991), micromorfologia (Muggler, 1998) e microscopia eletrônica (Eggleton, 1988; Schwertmann e Kämpf, 1985), geralmente associadas a procedimentos químicos de dissolução seletiva (Schwertmann, 1964; Mehra e Jackson, 1960; Holmgren, 1967; Borggaard, 1988).

Em razão disso, nas últimas décadas vários estudos têm buscado relacionar os óxidos de ferro com o ambiente pedogênico. Experimentalmente, isto tem sido feito de duas maneiras: simulando pedoambientes em laboratório, onde óxidos de ferro são sintetizados sob condições controladas similares às daquelas do solo; e por observações de campo, onde os tipos, características e quantidades dos óxidos de ferro são relacionados com as condições do pedoambiente, caracterizado por propriedades como temperatura do solo, umidade do solo, composição da solução (pH, Eh, concentração e tipo de íons, concentração e estado de oxidação do ferro), taxa de liberação de ferro e taxa

de oxidação; que por sua vez são condicionadas pelos mesmos fatores que atuam na formação do solo (Schwertmann e Taylor, 1989).

O conjunto destas relações constituem o modelo (paradigma) atual que explica a formação, ocorrência e distribuição dos óxidos de ferro pedogênicos (Schwertmann e Taylor, 1977, 1989). Na ciência do solo, esta concepção tem pautado o estudo dos óxidos de ferro e contribuído, significativamente, na interpretação da pedogênese (atual e pretérita) (Fitzpatrick e Schwertmann, 1982; Anjos et al., 1995; Muggler, 1998; Almeida et al., 2000), no entendimento do comportamento físico e químico de solos (Barberis et al., 1991; Dick e Schwertmann, 1996; Carvalho Júnior, 2000; Smeck et al., 1994), no levantamento e na classificação de solos (EMBRAPA, 1999; Soil Survey Staff, 1998).

3.1.1 Modelo pedogênico de formação de goethita e hematita

De acordo com o modelo pedogênico atual de formação dos óxidos de ferro, os íons Fe^{2+} liberados pela intemperização dos minerais que os contém, oxidam a íons Fe^{3+} que precipitam originando óxidos de Fe^{3+} . A formação destes minerais é considerada em duas condições principais de pedoambientes: pedoambientes aeróbios e pedoambientes anaeróbios cíclicos (Schwertmann e Taylor, 1989).

Em pedoambientes aeróbios, os óxidos de ferro dominantes são a goethita e a hematita, cuja alta estabilidade termodinâmica e baixa solubilidade (Lindsay, 1979; Diakonov et al., 1994) permitem que estes minerais persistam no solo por longos períodos de tempo desde que mantido o ambiente aeróbio (Schwertmann, 1991). Maghemita e magnetita, esta última de origem

litogênica, também podem ocorrer, porém em menores concentrações, seguidas por pequenas quantidades de ferrihidrita.

Nesta condição, a precipitação do Fe^{3+} origina a forma metaestável ferrihidrita ou a goethita, dependendo de qual dos produtos de solubilidade é ultrapassado, o menor da goethita ($K_{ps} \cong 10^{-42}$) ou o relativamente maior da ferrihidrita ($K_{ps} \cong 10^{-38}$) (Lindsay, 1979). A formação de hematita ocorre por uma combinação de processos de desidratação e rearranjo interno de agregados individuais de ferrihidrita, seu precursor necessário (Fischer e Schwertmann, 1975), sendo a transformação no estado sólido facilitada devido a semelhança estrutural entre os cristais de ferrihidrita e hematita (Cornell e Schwertmann, 1996).

A formação de hematita em detrimento da goethita é favorecida em condições de alta temperatura ou baixa atividade da água, onde a matéria orgânica é rapidamente decomposta e o ferro liberado pelo intemperismo não é complexado, mas precipitado como ferrihidrita. Além disso, a alta temperatura acelera a etapa de desidratação da ferrihidrita. De maneira inversa, sob baixa temperatura e alta umidade do solo, a formação de hematita é suprimida em favor da goethita, uma vez que o acúmulo de compostos orgânicos impedem a formação de ferrihidrita. Nestas condições, mesmo sendo formada, a ferrihidrita tem sua desidratação retardada pela baixa temperatura, o que favorece sua transformação à goethita via processo de dissolução-precipitação.

O modelo mostra que, embora sejam distintos, os mecanismos de formação da goethita e da hematita são competitivos, pois as condições que favorecem um são desfavoráveis ao outro. Esta concepção tem sido confirmada em estudos de solos tropicais e subtropicais, onde a proporção destes minerais e a cor alteram-se em função do fator climático (Kämpf e

Schwertmann, 1983; Palmieri, 1986; Schwertmann e Latham, 1986; Singer et al., 1998), da posição na paisagem e hidrologia (Curi e Franzmeier, 1984; Santana, 1984; Macedo e Bryant, 1987; Peterschmitt et al., 1996; Chagas et al., 1997) e da profundidade no perfil do solo (Kämpf e Schwertmann, 1983; Almeida et al., 2000). Por outro lado, os baixos teores ou a ausência de ferrihidrita em associação com a hematita nestes pedoambientes são, provavelmente, explicados por uma lenta taxa de formação da ferrihidrita em relação a sua rápida transformação à hematita (Singer et al., 1998).

Em pedoambientes anaeróbios cíclicos, onde alternam-se condições redutoras e oxidantes, a oxidação do Fe^{2+} origina os tipos goethita, lepidocrocita e ferrihidrita. A formação da goethita nestas condições é favorecida sobre os demais tipos por uma maior concentração de Fe^{2+} em solução, menor taxa de oxidação, presença de carbonatos ou CO_2 e alumínio em solução. A hematita presente nestas condições restringe-se a mosqueados ou nódulos, uma vez que as etapas de desidratação e reordenamento interno da ferrihidrita são impedidas nestas condições, inibindo assim a sua transformação à hematita.

Em adição ao tipo de óxido de ferro presente no solo, características mineralógicas desses minerais também são indicadores ambientais e refletem condições pedoambientais específicas da formação (Schwertmann e Taylor, 1989; Kämpf e Curi, 2000). Neste sentido, vários estudos têm demonstrado que goethita e hematita variam amplamente quanto à cristalinidade e à substituição isomórfica do Fe^{3+} por outros cátions na estrutura cristalina (Fitzpatrick e Schwertmann, 1982; Schwertmann e Kämpf, 1985; Schwertmann, 1988b; Singh e Gilkes, 1992; Trolard et al., 1995; Cornell e Schwertmann, 1996).

3.1.2 Cristalinidade

A cristalinidade de óxidos de ferro compreende o ordenamento cristalino, o tamanho de cristal e a morfologia. Durante a formação dos óxidos de ferro o desenvolvimento da cristalinidade pode ser afetado pela interferência de uma série de fatores que no solo variam em escala espacial e temporal. Em razão disso, geralmente cristais pedogênicos de goethita e hematita são menos bem expressos que as formas típicas apresentadas por cristais sintetizados, de rochas e ferricretes (Boudelle e Muller, 1988; Cornell e Schwertmann, 1996).

Como consequência, a identificação e caracterização de óxidos de ferro pedogênicos através da morfologia dos cristais por análises de microscopia eletrônica torna-se praticamente inviável (Torrent et al., 1980; Schwertmann e Kämpf, 1985; Muggler, 1998). Uma alternativa para avaliar a cristalinidade destes minerais é a difratometria de raios x, que possibilita calcular a dimensão média dos cristais perpendicular a um determinado plano hkl (DMC_{hkl}). O DMC é calculado através da fórmula de Scherrer (Klug e Alexander, 1974), a partir da largura a meia altura (LMH_{hkl}) corrigida de diferentes reflexos hkl, a qual é afetada tanto pelo tamanho dos cristais como pela desordem estrutural dos mesmos.

Uma expressiva amplitude do grau de cristalinidade tem sido constatada em goethitas (LMH_{110} entre 0,1 a 1,2 $^{\circ}2\theta$) e hematitas (LMH_{110} entre 0,1 a 0,8 $^{\circ}2\theta$) de vários ambientes pedogênicos (Schwertmann, 1988a). Em geral, a baixa cristalinidade dos óxidos de ferro está relacionada a uma elevada taxa de liberação de íons ferro pelo intemperismo e um alto teor de matéria orgânica no solo. A intensa liberação de ferro associada a uma rápida oxidação favorece a nucleação de novos cristais e a desordem estrutural, em detrimento do crescimento e maior ordenamento dos mesmos (Kämpf e Schwertmann, 1995).

Nas condições anteriormente descritas, goethitas apresentam valores de LMH_{110} levemente menores que a LMH_{111} ($DMC_{110} \geq DMC_{111}$) refletindo um desenvolvimento isodimensional dos cristais, como freqüentemente tem sido verificado em solos altamente intemperizados (Schwertmann e Kämpf, 1985; Kämpf, 1988; Fontes e Weed, 1991; Singh e Gilkes, 1992). Por outro lado, goethitas formadas em ambientes hidromórficos tendem a apresentar valores de LMH_{110} maiores que a LMH_{111} ($DMC_{110} < DMC_{111}$), sugerindo um crescimento preferencial dos cristais ao longo da direção *c*, devido a liberação mais lenta do ferro nestes pedoambientes (Anand e Gilkes, 1987; Motta e Kämpf, 1992; Kämpf e Schwertmann, 1995).

Nas hematitas a LMH_{110} geralmente é menor que a LMH_{012} e a LMH_{104} , ou seja, a largura dos cristais é maior que a altura, conferindo aos cristais uma morfologia de placas achatadas (Torrent et al., 1980; Curi, 1983; Schwertmann e Kämpf, 1985; Dick, 1986; Fontes e Weed, 1991).

A matéria orgânica também restringe o tamanho dos cristais devido a alta afinidade entre seus grupos carboxílicos e hidroxílicos e os íons ferro da superfície dos cristais (Schwertmann, 1966; Biber et al., 1994). Seu efeito na cristalinidade é verificado tanto entre solos (Kämpf e Dick, 1984) como em profundidade no perfil de solo (Campbell e Schwertmann, 1984; Motta, 1988; Almeida et al., 2000). Da mesma forma, a adsorção de elementos como o silício (SiO_3^{2-}), fósforo ($P_2O_7^{4-}$), boro ($B_3O_6^{3-}$), entre outros, determina o bloqueio do crescimento cristalino nos planos onde eles são preferencialmente adsorvidos.

Outro importante fator no desenvolvimento da cristalinidade é a substituição isomórfica do Fe^{3+} nos sítios octaedrais por outros cátions (Al^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Mn^{3+} , Pb^{4+} , Ti^{4+}). Esta propriedade causa

alterações (contração, expansão) nas dimensões *a*, *b*, e *c* de celas unitárias na rede cristalina, a qual varia conforme a quantidade incorporada e o raio iônico do cátion estranho relativo ao do Fe³⁺ (Schwertmann et al., 1979; Schulze, 1984; Stiers e Schwertmann, 1985; Schwertmann et al., 1989; Wells et al., 2001).

3.1.3 Substituição isomórfica do Fe³⁺ por Al³⁺

Dentre os vários cátions metálicos que podem substituir o Fe³⁺ na estrutura dos óxidos de ferro, o Al³⁺ é o mais freqüente, devido a sua abundância na litosfera e no solo. Esta substituição na goethita e hematita está relacionada a fatores que controlam a atividade do Al³⁺ na solução do solo, como o pH, teor de compostos orgânicos, saturação por bases e concentração de silício, bem como a concentração do Al³⁺ no material de origem do solo (Schwertmann e Taylor, 1989).

A substituição por Al³⁺ causa uma contração da cela unitária devido o menor raio iônico do Al³⁺ (0,054 nm) em relação ao do Fe³⁺ (0,065 nm). Em razão disso, sua estimativa tem sido realizada por difratometria de raios x, através de regressões obtidas entre as dimensões da cela unitária de óxidos sintéticos e o grau de substituição por Al³⁺ (Schulze, 1984; Schwertmann et al., 1979). Na goethita a contração ocorre em todas as dimensões da cela unitária, sendo regular somente na dimensão *c*, que decresce linearmente com o aumento da substituição (Schulze, 1984); enquanto na hematita a contração é linear na dimensão *a*₀ (espessura da placas) (Schwertmann et al., 1979).

Em amostras pedogênicas, a substituição por Al³⁺ na goethita atinge valores máximos próximos a 0,33 mol mol⁻¹, enquanto na hematita ela é menor, alcançando valores máximos ao redor de 0,16 mol mol⁻¹ (Norrish e Taylor,

1961; Fitzpatrick e Schwertmann, 1982; Curi, 1983; Schwertmann e Kämpf, 1985; Dick, 1986; Fontes e Weed, 1991; Ker, 1995). Na goethita, substituições elevadas (entre 0,20 e 0,33 mol mol⁻¹) ocorrem em solos ácidos ou altamente intemperizados, onde a alta atividade do Al³⁺ é determinada pelo baixo pH ou menor concentração de silício passível de combinar com o alumínio na solução (Fitzpatrick e Schwertmann, 1982; Curi e Franzmeier, 1984; Schwertmann e Kämpf, 1985; Dick, 1986; Fontes e Weed, 1991; Ker, 1995). Da segunda condição, decorre a freqüente relação observada entre a gibbsita e goethitas com alta substituição (Schwertmann e Kämpf, 1985).

Goethitas com substituição por Al³⁺ intermediária (entre 0,15 e 0,20 mol mol⁻¹) caracterizam solos moderadamente desenvolvidos (pH elevado, média a alta saturação por bases), onde a lenta taxa de desilificação possibilita a formação de caulinita e minerais 2:1 HE, em detrimento da formação de gibbsita (Torrent et al., 1980; Fitzpatrick e Schwertmann, 1982; Schwertmann e Kämpf, 1985).

Já goethitas com substituição por Al³⁺ inferiores a 15 mol mol⁻¹ refletem pedoambientes redoximórficos, onde o ferro reduzido pela atividade microbiana acumula e precipita em zonas oxidantes devido a alta solubilidade do Fe²⁺ nestas condições (Fitzpatrick e Schwertmann, 1982; Schwertmann e Latham, 1986). Goethitas com baixa substituição ocorrem também em solos muito intemperizados, porém desenvolvidos de rochas calcárias ou ultrabásicas, onde a concentração de Al³⁺ é muito baixa (Schwertmann e Latham, 1986).

Na hematita a substituição por Al³⁺ não segue uma relação tão positiva com o ambiente pedogênico como no caso da goethita, o que possivelmente está relacionado ao mecanismo da formação da hematita que, como visto anteriormente, ocorre no estado sólido a partir da ferrihidrita, sob condições

pedoambientais mais específicas (Schwertmann e Taylor, 1989; Kämpf e Curi, 2000).

Uma relação de aproximadamente 0,5:1 tem sido demonstrada entre a substituição por Al^{3+} na goethita e hematita que coexistem em amostras de solos (Schwertmann e Kämpf, 1985; Singh e Gilkes, 1992). Por outro lado, a não observação desta relação em outros solos (Anand e Gilkes, 1987; Zeese et al., 1994) pode indicar que a formação desses óxidos ocorreu em momentos distintos, sob condições pedoambientais diferenciadas (Muggler, 1998).

3.1.4 Estabilidade de goethita e hematita

Devido ao efeito dos óxidos de ferro nas propriedades do solo, principalmente daqueles altamente intemperizados, a estabilidade dos mesmos neste sistema tem recebido considerável interesse. A esta característica estão associados os processos de dissolução e neoformação de óxidos de ferro, que podem promover alterações no comportamento químico e físico do solo e de feições morfológicas como por exemplo a cor do solo. Adicionalmente, a estabilidade dos óxidos de ferro está relacionada a liberação de íons que podem influenciar a disponibilidade de nutrientes para as plantas e a migração de poluentes no solo.

Dados termodinâmicos de minerais puros de alta cristalinidade indicam que a estabilidade da goethita é ligeiramente superior a da hematita (Lindsay, 1979; Diakonov et al., 1994), confirmando a maior ocorrência da goethita em solos. Entretanto, o número reduzido e a variabilidade de dados termodinâmicos existentes para óxidos de ferro pedogênicos (Trolard e Tardy, 1987), resultado da expressiva variação destes minerais quanto a características mineralógicas como cristalinidade e a substituição por Al^{3+} ,

tornam esta abordagem limitada para a predição da estabilidade dos óxidos de ferro no ambiente pedogênicos (Schwertmann, 1991).

Em razão disso, a estabilidade dos óxidos de ferro tem sido inferida via procedimentos químicos de dissolução, nos quais a solubilização do ferro é monitorada ao longo do tempo de dissolução. Em geral, as taxas de dissolução dos cristais resultam da utilização de modelos matemáticos que ajustam os dados de dissolução na forma linear (Cornell et al, 1974; Schwertmann, 1991; Cornell e Givanoli, 1993; Ruan e Gilkes, 1995). Consequentemente, este tipo de abordagem infere a estabilidade média dos cristais presentes na população dissolvida, a menos que estes sejam homogêneos, isto é, possuam similar estabilidade.

Deve-se considerar que esta alternativa implica normalmente na obtenção de taxas de dissolução muito superiores àquelas ocorrentes no ambiente pedogênico, uma vez que no laboratório as reações independem da concentração do reagente e do transporte de reagente e produtos na interface sólido-líquido, enquanto no solo freqüentemente o movimento da água é lento e os minerais permanecem estáticos (Cornell e Schwertmann, 1996).

Além da cinética dissolutiva, procedimentos de dissolução dos óxidos de ferro possibilitam avaliar o efeito de características mineralógicas na estabilidade dos cristais (Schwertmann, 1984; Jeanroy et al., 1991; Singh e Gilkes, 1992). Desta forma, estudos em amostras sintéticas e de solos têm demonstrado que características mineralógicas como cristalinidade, substituição por Al^{3+} e área superficial específica (ASE), afetam a cinética dissolutiva de goethitas e hematitas, embora em muitos casos o efeito combinado destas variáveis ainda careça ser melhor entendido.

Dissoluções ácidas (protonação) de goethitas sintéticas demonstram que a taxa de solubilização é dependente da morfologia dos cristais e aumenta de acordo com a ASE exposta pelos mesmos (Cornell et al., 1974; Schwertmann et al., 1985), enquanto que a taxa de dissolução da hematita é dependente somente da ASE (Cornell e Giovanoli, 1993). Comparando as respectivas taxas de dissolução, a hematita mostrou solubilizar entre 5 e 10 vezes mais rápido que a goethita, não obstante os menores valores de ASE estimados para as primeiras (Cornell e Giovanoli, 1993; Ruan e Gilkes, 1995).

Estes resultados indicam que a diversidade morfológica dos cristais de goethita implica na exposição relativa de zonas com diferentes reatividades (domínios e interdomínios), independente da dimensão dos cristais (Schwertmann, 1984), ao contrário da hematita onde geralmente a dissolução procede de maneira semelhante em todas as faces dos cristais devido a estrutura interna equidirecional dos mesmos (Cornell e Giovanoli, 1993).

Em cristais sintéticos contendo Al^{3+} na rede cristalina, a taxa de dissolução ácida geralmente decresce (Ruan e Gilkes, 1995). Na goethita, o efeito estabilizante da substituição por Al^{3+} decorre da redução na quantidade de interdomínios na estrutura, onde o ataque protônico ocorre preferencialmente; e da maior energia da ligação Al-O (< comprimento) relativa à ligação Fe-O (Schwertmann, 1984).

Por outro lado, o efeito do Al^{3+} na estrutura da hematita necessita ser melhor compreendido, haja visto que também verificam-se aumentos na taxa de dissolução ácida com o acréscimo da substituição por Al^{3+} nesse mineral (Postma, 1993; Wells et al., 2001). Neste caso, ao contrário do que foi sugerido anteriormente para a goethita, os autores postulam que a diminuição do tamanho dos cristais causada pelo Al^{3+} é mais efetiva em promover o

acréscimo da dissolução, do que o possível ordenamento interno dos cristais no sentido de restringir a mesma.

Comparando cristais sintéticos substituídos por Al^{3+} , Sidhu et al. (1981) e Ruan e Gilkes (1995) verificaram que a dissolução ácida da hematita foi entre 2 e 7 vezes mais rápida que a da goethita, confirmando a dissolução preferencial da hematita, verificada em misturas sintéticas destes óxidos (Schwertmann, 1988a).

Estudos com amostras pedogênicas contendo hematita e goethita também demonstram a dissolução preferencial da hematita que, em muitos casos, possibilita a quantificação relativa destes óxidos na amostra, como demonstrado por Schwertmann e Latham (1986), via o ajuste matemático das curvas de dissolução ácida de amostras da Nova Caledônia; e por Torrent et al. (1980), através do monitoramento do fator vermelho ao longo de dissoluções por complexação de amostras de solos vermelhos da Espanha.

Entretanto, a precisa discriminação destes óxidos em amostras de solo por dissoluções seletivas nem sempre é possível. Em muitas situações, cristais de goethita e hematita parecem apresentar similar estabilidade, conforme constatado em estudos de solos e saprolitos de diferentes países tropicais (Schwertmann, 1988b; Singh e Gilkes, 1992; Trolard, et al., 1995). Esta similar estabilidade de cristais de goethita e hematita em amostras de solo tem sido atribuída, por estes autores, à semelhante cristalinidade (DMC_{hkl} , morfologia) e substituição por Al^{3+} apresentada por estes minerais.

Situações conflitantes como as acima relatadas são reflexos da expressiva amplitude das características mineralógicas dos óxidos de ferro, principalmente da goethita, no ambiente pedogênico, conforme descrito anteriormente nos itens referentes à cristalinidade e à substituição por Al^{3+} . Um

exemplo disso foi constatado ao longo de uma das seqüências de solos examinadas por Torrent et. al. (1980), onde o aumento da cristalinidade (LMA_{111}) e da substituição por Al^{3+} na goethita ao longo da seqüência refletiu-se no aumento gradual de sua estabilidade em relação a da hematita em dissoluções por complexação.

Estes resultados são condizentes com observações de dissoluções redutivas de séries de goethita e hematita sintéticas com variações na substituição por Al^{3+} e na área superficial específica (Torrent et al., 1987; Bousserhine et al., 1998). Na dissolução redutiva, a resistência dos cristais aumentou com a substituição por Al^{3+} em ambos os óxidos, sendo o efeito estabilizante superior na goethita devido a maior ocupação por Al^{3+} neste mineral. Entretanto, quando comparadas as taxas de dissolução de cristais de goethita e a hematita com características semelhantes, as taxas de dissolução foram similares.

Para a dissolução por redução, cuja expressão no solo é superior as demais reações, deve-se considerar que o Al^{3+} também afeta diretamente a estabilidade dos óxidos de ferro, em adição aos efeitos indiretos considerados anteriormente. No mecanismo da dissolução redutiva, a desestabilização da estrutura é causada pelo desbalanço de carga ($Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$) e pela expansão das celas unitárias devido ao maior raio iônico do Fe^{2+} (~20%). Uma vez que o Al^{3+} possui somente um estado de oxidação ele tende a inibir este processo, retardando a dissolução.

Macedo e Bryant (1989) demonstraram este efeito em uma amostra de horizonte B latossólico vermelho, onde verificaram que a hematita sem substituição por Al^{3+} dissolveu preferencialmente à goethita com alta substituição ($0,34 \text{ mol mol}^{-1}$). Resultados de dissoluções por redução de

misturas e amostras da fração argila com razões $Hm/(Hm+Gt) \cong 0,5$, concordam com a verificação anterior (Inda Junior e Kämpf, 1999; Bryant e Macedo, 1990). Por outro lado, em misturas contendo hematita associada a goethita com baixa cristalinidade e substituição por Al^{3+} , esta última mostrou menor resistência à dissolução (Inda Junior e Kämpf, 1999).

Buscando reproduzir experimentalmente em amostras de solo o processo de xantização, Jeanroy et al. (1991) constataram que em adição a rápida dissolução da hematita, parte da população da goethita em algumas amostras dissolveu preferencialmente, notadamente àquela constituída por cristais de baixa substituição por Al^{3+} , enquanto que os cristais de goethita altamente substituídos persistiram por mais tempo a dissolução reductiva. Estes resultados indicam que além da associação de diferentes tipos de óxidos de ferro, fases distintas de um mesmo tipo podem coexistir no solo.

3.1.5 Goethita e hematita em solos poligenéticos

Em regiões tropicais e subtropicais úmidas, extensas áreas são cobertas por solos altamente intemperizados, notadamente aqueles classificados como Latossolos segundo o sistema brasileiro de classificação de solos (EMBRAPA, 1999). Estes solos correlacionam-se aos Ferralsols da legenda de solos do mundo (FAO, 1990) e em parte com os Oxisols do sistema de classificação de solos americano (Soil Survey Staff, 1998).

Os Latossolos são formações muito antigas e profundas (*solum* raramente inferior a um metro), em geral distribuídas por amplas superfícies de erosão e pedimentos, em relevo plano ou suavemente ondulado. São desenvolvidos de materiais de origem pseudo-autóctones ou retrabalhados dos

mais diversos tipos de rochas, e sujeitos ao longo de sua evolução a processos poligenéticos em razão de mudanças nas condições pedoambientais.

Tais circunstâncias decorrem de flutuações climáticas pretéritas (Bigarella e Andrade, 1965; Thomas, 1994; Ab'Saber, 1996); da evolução e rejuvenescimento da paisagem, onde atuam processos erosivos e deposicionais e eventos tectônicos (Lepsch e Buol, 1988; Lichte, 1990); além de descontinuidades na litologia do material de origem (Kämpf, 1981; Carmo et al., 1984; Zeese et al., 1994); que certamente implicam na história extremamente complexa desses solos, passível ainda de ser melhor compreendida.

A excessiva intemperização dos Latossolos conduz a severas transformações mineralógicas, onde elementos mais solúveis como os cátions básicos e proporções variáveis de silício são lixiviados, causando um enriquecimento residual de minerais 1:1, óxidos de ferro e alumínio, além de minerais primários resistentes ao intemperismo (EMBRAPA, 1999; Antonello, 1988). Este conceito expressa a relevante presença dos óxidos de ferro pedogênicos em Latossolos, onde destacam-se a goethita e a hematita como os tipos dominantes, em razão da sua alta estabilidade e baixa solubilidade em pedoambientes aeróbios.

Em virtude de refletirem o ambiente pedogenético em que são formados (Schwertmann e Taylor, 1989), goethita e hematita são considerados com expressiva freqüência em estudos relacionados à evolução de Latossolos (Resende, 1976; Curi, 1983; Macedo e Bryant, 1987; Kämpf et al., 1988; Fontes e Weed, 1991; Motta e Kämpf, 1992; Muggler, 1998). Entretanto, freqüentemente características desses minerais (tipo, cristalinidade, substituição isomórfica) ou suas expressões morfológicas em Latossolos não

encontram respaldo no modelo pedogênico de formação dos óxidos de ferro com relação as condições pedoambientais atuais. Kämpf et al. (1988) sugerem que isto pode ser consequência da natureza poligenética de uma parcela considerável dos Latossolos.

A alta estabilidade da goethita e hematita em ambientes aeróbios faz com que persistam no solo por muito tempo (escala pedológica), mesmo após mudanças nas condições pedoambientais. Portanto, solos poligenéticos podem apresentar várias gerações de goethitas e hematitas, tanto de origem relictual como formações atuais. Estas gerações podem ser distinguíveis por suas características mineralógicas, como por exemplo a cristalinidade e a substituição por Al^{3+} , e servem como minerais indicadores para a interpretação das mudanças no ambiente pedogênico e a reconstituição do histórico da evolução deste tipo de solo.

Este processo é facilitado quando no solo as diferentes gerações de goethita e/ou hematita ocorrem como populações homogêneas, isto é, são coletadas e caracterizadas de maneira discriminada. Desta forma, Fitzpatrick e Schwertmann (1982) constataram variações na substituição por Al^{3+} na goethita em amostras de mosqueados de plintita e da matriz do solo circundante. A baixa substituição por Al^{3+} na goethita dos mosqueados contrastou com a alta substituição da mesma na matriz do solo, indicando a mudança de um pedoambiente menos oxidante para um mais oxidante. Resultado semelhante foi verificado por Kämpf (1988) em nódulos petroplínticos, que constatou ainda uma maior cristalinidade da goethita nos nódulos em relação a goethita na matriz do solo.

Uma alteração inversa no ambiente pedogenético, de condições mais oxidantes para menos oxidantes, foi verificada em Latossolo Vermelho-amarelo

(Motta e Kämpf, 1992). A goethita que recobria nódulos ferruginosos nesse solo apresentou baixa substituição por Al^{3+} , enquanto a goethita contida na matriz do solo e na parte interna dos nódulos apresentou alta substituição, refletindo juntamente com a gibbsita uma condição ambiente anterior favorável a alta atividade do Al^{3+} .

Porém, registros freqüentes de goethita com baixa substituição por Al^{3+} são feitos em Latossolos gibbsíticos (Mesquita Filho e Torrent, 1993). De acordo com o modelo, ambientes favoráveis à formação de gibbsita possibilitam também uma elevada substituição por Al^{3+} na goethita devido a alta atividade do Al^{3+} em solução, enquanto goethitas com baixa substituição são formadas sob condições hidromórficas. Neste caso, goethita e gibbsita podem refletir diferentes ciclos pedogênicos ou microambientes distintos no solo. A primeira hipótese tem sido referida quando são verificados mais de um pico nos reflexos da goethita em difratogramas de raios x da fração argila, sugerindo a coexistência de goethitas com diferentes substituições por Al^{3+} (Motta, 1988; Muggler, 1998).

O fato de Latossolos serem extremamente homogêneos (misturados) ao longo do perfil, decorre da intensa atuação de processos de bioturbação e mesmo de hidroturbação nesses solos, que geralmente encobrem as feições relictuais de pedoambientes pretéritos, dificultando a individualização das diferentes gerações de óxidos de ferro (Muggler, 1998), que ocorrem possivelmente como populações heterogêneas. Neste sentido, os resultados analíticos de amostras heterogêneas, obtidos pelos procedimentos tradicionais, refletem valores médios para as características mineralógicas de goethita e hematita em solos poligenéticos, restringindo a correlação das mesmas com o ambiente pedogênico originário destes cristais.

Considerando que a estabilidade da goethita e da hematita está relacionada a variações em características como a cristalinidade e substituição de Fe^{3+} por Al^{3+} , procedimentos químicos de dissolução seletiva podem ser utilizados no fracionamento de populações heterogêneas de um mesmo tipo de óxido de ferro, constituindo-se numa importante ferramenta para o estudo da (poli)gênese desses solos.

Neste sentido, o presente estudo objetivou desenvolver uma metodologia, baseada em procedimentos de dissolução seletiva associados à difratometria de raios x, que possibilite estabelecer a amplitude das características cristalinidade e substituição de Fe^{3+} por Al^{3+} em populações heterogêneas de goethita e hematita de diversos Latossolos. Esta metodologia visou ampliar a utilização desses minerais como indicadores de condições pedoambientais, principalmente em estudos relacionados à (poli)gênese dos Latossolos; além de fornecer subsídios para estudos a respeito do comportamento químico e físico desses solos. Em adição, buscou-se determinar as causas da dissolução preferencial de goethitas e hematitas pedogênicas por redução do Fe^{3+} .

3.1.6 Hipótese

Populações de goethita e hematita em solos poligenéticos são constituídas por cristais heterogêneos quanto a características mineralógicas como a cristalinidade e a substituição do Fe^{3+} por Al^{3+} , as quais são responsáveis pela estabilidade diferencial destes minerais quando submetidos a dissolução redutiva por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Seleção das amostras

Foram utilizadas as mesmas 22 amostras da fração argila ($\phi < 2 \mu\text{m}$) selecionadas para o primeiro estudo (Tabela 3). A opção pela utilização da fração argila em detrimento da fração ferro concentrada (Kämpf e Schwertmann, 1982), a qual possibilitaria maior precisão na estimativa das características mineralógicas dos óxidos de ferro, teve por objetivo evitar possíveis danos na superfície dos cristais de goethita e hematita causados pelo tratamento com NaOH 5M.

3.2.2 Obtenção da fração argila ($< 2 \mu\text{m}$)

Ver item 2.2.2

3.2.3 Extrações de ferro

Ver item 2.2.3

3.2.4 Dissoluções seletivas

O procedimento usado para as dissoluções seletivas foi semelhante ao utilizado por Jeanroy et al. (1991) que é uma modificação do procedimento de

extração de ferro com DCB₈₀ (Mehra e Jackson, 1960), adaptado a temperatura ambiente (DCB₂₀) por Holmgren (1967).

A dissolução seletiva dos óxidos de ferro foi realizada em treze etapas controladas pelo tempo, cuja progressão variou entre 5 minutos e 64 horas. As etapas de dissolução foram independentes, buscando-se assim um melhor controle da dissolução (fracionamento) das populações de goethita e hematita contidas nas amostras. Cada amostra, após homogeneizada, foi subdividida em treze alíquotas contendo cada uma 100 mg de Fe_d (relativo aos teores de Fe-DCB₈₀-Σ4, Tabela 4). Uma alíquota de cada amostra não foi submetida a tratamento químico de dissolução, sendo considerada a alíquota padrão (P).

A cada etapa de dissolução uma alíquota de cada amostra foi colocada em tubo de centrifuga com 50 mL de volume, ao qual foi adicionado 40 mL de solução citrato-Na 0,3 M (Na₃C₆H₅O₇.2H₂O) : bicarbonato-Na 1 M (NaHCO₃), na razão 8:1; e 2 g de ditionito de sódio (Na₂S₂O₄). Os tubos foram agitados em agitador rotativo à 50 rpm ao longo do tempo estabelecido para cada etapa, sob temperatura controlada de 20°C (± 2).

Ao final de cada etapa as amostras foram centrifugadas à 3000 rpm por 5 minutos e o extrato coletado foi completado à 50 mL em balão volumétrico. Os teores de ferro e alumínio foram determinados na solução extratora por espectroscopia de absorção atômica (EAA). As alíquotas sólidas remanescentes nos tubos de centrifuga foram lavadas por duas vezes com solução álcool:água na proporção 1:1 e secadas em estufa à 45°C para a caracterização mineralógica.

Em todos os procedimentos foram utilizados reagentes da marca Merck, observando-se os prazos de validade estabelecidos pela empresa.

3.2.4.1 Cinética da dissolução

Dois tratamentos matemáticos dos dados de solubilização do ferro ao longo do tempo de dissolução foram empregados com o objetivo de descrever a cinética da dissolução da goethita e hematita nas amostras estudadas. O primeiro, utilizou a equação modificada de primeira ordem Kabai $(C/C_0 = 1 - e^{-(kt)^\alpha})$, cuja forma linear é $\ln \ln(1/(1 - C/C_0)) = \alpha \ln k + \alpha \ln t$. Nesta, C e C_0 são as frações dissolvidas no tempo t e $t=0$, respectivamente, k é a taxa constante de dissolução e a constante α é uma função da estrutura do cristal, também denominada “constante de ordem média” (Kabai, 1973).

A opção por este modelo baseou-se em sua adequação a procedimentos dissolutivos de óxidos de ferro com diferentes morfologias. Desta forma, quando $\alpha > 1$ a curva de dissolução é sigmoïdal e a dissolução procede por desintegração dos cristais; $\alpha < 1$ representa curvas desaceleratórias e a dissolução procede por esfericalização dos cristais. A taxa de dissolução k e o valor de α são derivadas da equação da reta obtida na expressão gráfica de $\ln \ln(1/(1 - C/C_0))$ em relação a $\ln t$.

O segundo tratamento dos dados visou segmentar as curvas de solubilização do ferro pelo tempo de dissolução em intervalos onde o comportamento dissolutivo dos cristais foi linear. As taxas de dissolução em cada segmento linear foram obtidas do coeficiente angular da equação da reta.

3.2.5 Caracterização mineralógica

3.2.5.1 Difratometria de raios-x

Difratogramas de raios x da fração argila foram obtidos de alíquotas não tratadas, consideradas padrões, e de alíquotas submetidas a diferentes tempos de dissolução, escolhidas de acordo com o teor de ferro solubilizado, em intervalos que compreenderam aproximadamente 10 a 20% do Fe_d dissolvido. O peso de cada alíquota submetida a difração foi padronizado em 300 mg de argila misturada a 30 mg de halita (NaCl), que foi utilizada como padrão interno.

As análises foram realizadas em um difratômetro Philips do tipo PW 1840, equipado com tubo de Co e filtro de Fe, em voltagem de 35 kV e corrente de 25 mA, em lâminas preenchidas com material em pó (sem orientação), tendo a irradiação sido realizada no intervalo de 23 a 44 °2θ. A velocidade de varredura da amostra no difratômetro foi de 0,005 °2θ/s, com um espaçamento entre leituras de 0,05 °2θ e tempo de leitura em cada passo de 10 segundos.

A posição dos reflexos e a largura a meia altura foram obtidas utilizando recursos do software APD (Philips Analytical X-ray Almelo, 1995), que comanda o difratômetro.

A substituição por Al^{3+} na goethita foi calculada pela regressão entre o Al^{3+} e a dimensão c , conforme a equação: $Al(mol\ mol^{-1}) = 17,30 - 5,72 \times c$ (nm), onde $c = 1 / \sqrt{(1/d_{111}^2) - (1/d_{110}^2)}$ (Schulze, 1984).

A substituição por Al^{3+} na hematita foi calculada pela regressão entre o Al^{3+} e a dimensão a_0 , conforme a equação: $Al(mol\ mol^{-1}) = 31,09 - 6,17 \times a_0$ (nm), onde $a_0 = d_{110} \times 2$ (Schwertmann et al., 1979).

A posição dos reflexos nos difratogramas foi corrigida pela posição do reflexo da halita (0,282 nm); e o desvio instrumental foi corrigido utilizando-se a curva do quartzo (ϕ entre 0,5 e 1,0 mm).

A cristalinidade foi avaliada através da dimensão média dos cristais perpendicular aos planos hkl 110 e 111 da goethita e 012, 104 e 110 da hematita (DMC_{hkl}) (Schulze e Schwertmann, 1984). Este parâmetro foi calculado a partir da largura a meia altura (LMH_{hkl}) corrigida dos reflexos hkl nos difratogramas de raios x da fração argila, através da fórmula de Scherrer (Klug e Alexander, 1974):

$$DMC_{hkl} = (K \times \lambda \times 57,3) \div (LMH_c \times \cos \theta), \text{ onde:}$$

K = constante referente ao fator de cristalinidade. Em geral assume-se um valor igual a 0,9;

λ = comprimento de onda da fonte utilizada na radiação de raios x (λ_{Co} = 1,790260 nm);

57,3= fator de conversão de graus para radiano;

LMH_c = largura a meia altura corrigida, obtida pela subtração $LMH_{hkl} - LMH_{NaCl}$;

θ = ângulo de Bragg (posição do reflexo no plano hkl considerado, obtido de $^{\circ}2\theta/2$).

A área superficial específica da goethita e hematita foi estimada de acordo com as seguintes fórmulas (Schulze e Schwertmann, 1984; Kämpf, 1981):

$$ASE_{Gt} = (1049 / DMC_{100}) - 5 \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}) \quad \text{onde: } DMC_{100} = DMC_{110} \times 0,42 \text{ nm}$$

$$ASE_{Hm} = 2 \times (r + h) \times 10^3 / r \times h \times d \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}) \quad \text{onde: } r = DMC_{110} \times 0,71 / 2$$

$$h = DMC_{012} \times 0,59$$

$$d = 5,26 \text{ g / cm}^3$$

O controle das fases de goethita e hematita que persistiram na amostra após cada etapa da dissolução seletiva foi realizado pelo método da difratometria diferencial de raios-x (DDRX) (Schulze, 1981), que consiste em subtrair os difratogramas de raios x das alíquotas submetidas aos diferentes tempos de dissolução do difratograma da alíquota desferrificada. Para tanto, as planilhas de dados (impulsos) referentes a alíquotas de uma mesma amostra foram previamente ajustadas entre si, utilizando-se como referencia o reflexo da halita nos difratogramas. O difratograma diferencial mostrou, então, somente os reflexos daquelas fases que persistiram ao tratamento com DCB₂₀.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Teores de ferro

Os resultados das análises de ferro são mostrados na Tabela 4. As amostras apresentaram a seguinte amplitude nos teores das diferentes formas de ferro: 60 a 311 g kg⁻¹ de Fe_t extraído com HCl 6 N; 45 a 267 g kg⁻¹ de Fe_d extraído com DCB₈₀ (Σ das 4 extrações); e 0,4 a 6,1 g kg⁻¹ de Fe_o extraído com oxalato de amônio 0,2 M.

Os valores da razão Fe_d/Fe_t situaram-se próximos a 0,8 na maioria das amostras, indicando que a maior parte do ferro nas amostras encontra-se na forma de óxidos de ferro pedogênicos (Resende, 1976; Kämpf et al., 1988; Dick, 1986). Além disso, os baixos valores da razão Fe_o/Fe_d (< 0,05) indicaram que esses óxidos são predominantemente cristalinos (goethita, hematita e maghemita), com teores muito baixos de ferrihidrita (Schwertmann et al., 1982), condizente com a natureza latossólica da maioria das amostras.

As amostras de solos desenvolvidos de material sedimentar apresentaram teores de Fe_t e Fe_d inferiores as amostras de solos derivados de rochas máficas (basalto) e itabirito (Tabela 3), evidenciando a influência do teor de ferro no material de origem nos teores de ferro do solo. Adicionalmente, o teor de ferro no material de origem mostrou uma relação com o caráter goethítico (< Fe_t) ou hematítico (> Fe_t) das amostras, o que está de acordo com

o modelo pedogênico de formação dos óxidos de ferro (Schwertmann e Taylor, 1989).

3.3.2 Difractometria de raios x

A difração de raios x (DRX) na fração argila total das alíquotas padrões (P) (23 a 44 °2θ) (Apêndice 1) e na fração argila desferrificada (14 a 25 °2θ) das amostras goethíticas e hematíticas apresentou como constituintes principais os seguintes minerais: caulinita (reflexos 0,718, 0,436, 0,359 e 0,256 nm), gibbsita (reflexos 0,485, 0,437, 0,331 e 0,245 nm), goethita (reflexos 0,418, 0,269 e 0,245 nm) e hematita (reflexos 0,367, 0,269 e 0,251 nm).

Nas amostras latossólicas, o caráter caulinitico ou gibbsítico, expresso através da razão Gb/Gb+Kt, variou entre 0 e 1 em ambos os grupos de amostras (Tabela 3). Estes resultados indicam que a intensidade da intemperização, embora expressiva, variou em ambos os grupos de amostras (goethíticas e hematíticas), sendo superior naquelas onde predominou a ocorrência de gibbsita. Nas amostras do saprolito (G7) e do Cambissolo (G10), a menor intensidade e o alargamento dos reflexos da caulinita (desordenada) sugerem um grau de alteração menos avançado.

Exceto nas amostras G5, com presença de hematita; e G7, com presença de lepidocrocita (reflexos 0,330 e 0,248 nm), a goethita foi o único óxido de ferro identificado nas amostras goethíticas. Por outro lado, embora dominante nas amostras hematíticas, a hematita ocorreu sempre associada com a goethita, conforme indicou a razão Hm/(Hm+Gt) dessas amostras (0,87 a 0,97) (Tabela 3); e muitas vezes, com a maghemita (reflexo 0,295 nm).

Outros minerais presentes nas amostras latossólicas foram anatásio, rutilo, ilmenita e mica, que devido a alta resistência ao intemperismo tendem a

concentrar-se em solos altamente intemperizados. O quartzo foi detectado em amostras goethíticas e hematíticas, independentemente do material de origem dos solos amostrados, sugerindo, principalmente para aqueles desenvolvidos de basalto, uma influência de outros materiais ao longo de sua gênese.

Conforme esperado, a difração de raios x das alíquotas padrões e de alíquotas submetidas a dissoluções seletivas demonstrou em todas as amostras uma diminuição gradual da intensidade dos reflexos da goethita e hematita (Apêndice 1). Esta evolução foi facilmente constatada nos reflexos dos planos 110 e 130 da goethita e 104 e 110 da hematita. Entretanto, o fato de ter-se utilizado a fração argila dificultou esta constatação nos reflexos do plano 111 da goethita, principalmente nas amostras gibbsíticas, devido a proximidade do reflexo do plano 021 deste mineral; e do plano 012 da hematita, dada a interferência do reflexo do plano 002 da caulinita.

Esta dificuldade foi em parte reduzida pela técnica da difratometria diferencial de raios x (DDRX) (Schulze, 1981), como por exemplo nas amostras G3, G8, H13 e H18 (Apêndice 1). Por outro lado, a opção pelo espaçamento entre leituras de $0,05^\circ 2\theta$ não permitiu, em muitas situações, o ajuste perfeito dos reflexos do padrão interno (halita), conforme demonstram partes positivas e negativas deste reflexo nos DDRX de algumas amostras.

3.3.2.1 Cristalinidade

A estimativa do diâmetro médio cristalino (DMC_{hkl}) da goethita e hematita, derivada da largura a meia altura (LMH) dos reflexos (Apêndices 2 e 3), variou tanto entre as amostras (alíquotas padrões) como dentro das amostras ao longo das etapas da dissolução seletiva (Tabelas 8 e 9).

As alíquotas goethíticas padrões (P) apresentaram uma amplitude dos valores de DMC_{110} de 15 a 50 nm. Estes valores situam-se dentro do intervalo de frequência relativo a goethitas formadas em solos tropicais, conforme constatado por outros autores (Dick, 1986; Schwertmann, 1988a; Kämpf et al., 1988; Ker, 1995). O DMC_{111} da goethita foi calculado somente em cinco dessas alíquotas padrões, devido a sobreposição com o reflexo do plano 021 da gibbsita (Apêndice 1), tendo apresentado uma amplitude de 24 a 62 nm.

Em quatro delas (G3, G7, G9 e G10), que incluem as três amostras não latossólicas, a razão DMC_{111}/DMC_{110} variou entre 1,43 e 1,77 (Apêndice 4), sugerindo uma forma acicular para os cristais de goethita, conforme observado em ambientes hidromórficos (Anand e Gilkes, 1987; Motta, 1988). Na amostra G6 os valores do DMC_{111} e DMC_{110} foram semelhantes, confirmando a isodimensionalidade observada em goethitas de Latossolos (Schwertmann e Kämpf, 1985).

A avaliação dos valores do DMC_{hkl} da goethita nas amostras ao longo das dissoluções seletivas (Tabela 8) deve considerar o teor de Fe_d remanescente na última alíquota em que o reflexo foi avaliado com segurança. Em geral, os valores estimados do DMC_{110} da goethita aumentaram com o avanço das dissoluções. Nas amostras não latossólicas (G3, G7 e G10) esse incremento foi pequeno (1 a 4 nm), mesmo após uma grande parcela do Fe_d ter sido solubilizado (62 a 85%). Por outro lado, nas amostras latossólicas G2, G5, G6 e G11, onde menos de 60% de Fe_d foi solubilizado, observou-se aumentos expressivos do DMC_{110} (8 a 9 nm). A mesma evolução foi verificada para o DMC_{111} da goethita nas amostras G6 e G9, enquanto nas demais a evolução mostrou-se irregular com o avanço das dissoluções.

Conforme a razão DMC_{111}/DMC_{110} , ao longo das dissoluções os cristais de goethita mantiveram a forma isodimensional na amostra G6, e acicular nas amostras G3 e G9; enquanto na G7 e G10, a diminuição desta razão indicou uma tendência dos cristais tornarem-se isodimensionais, possivelmente pela dissolução preferencial dos mesmos na direção *c*.

Nas alíquotas hematíticas padrões (P), a estimativa do DMC_{hkl} da hematita mostrou as seguintes amplitudes: 25 a 58 nm para o DMC_{110} ; 19 a 30 nm para o DMC_{104} ; e 31 a 56 nm para o DMC_{012} (Tabela 9). Nestas alíquotas, os valores da razão DMC_{110}/DMC_{104} foram sempre maiores que a unidade (entre 1,07 e 2,42) (Apêndice 5), indicando que na maioria das amostras a largura dos cristais de hematita foi maior que a altura (morfologia em forma de placas), conforme registrado em hematitas pedogênicas (Schwertmann e Kämpf, 1985; Dick, 1986; Kämpf, 1988; Ker, 1995).

Esta constatação foi suportada também pela razão DMC_a/DMC_c ($DMC_a=DMC_{110} \times 0,72$; $DMC_c=DMC_{012} \times 0,59$) (Schwertmann e Kämpf, 1985; Ker, 1995), cujos valores situaram-se acima da unidade (entre 1,18 e 2,21), embora deva-se considerar que a determinação da LMH do reflexo do plano 012 da hematita pode ter sofrido interferência do reflexo do plano 002 da caulinita (Apêndice 1).

Ao contrário do observado na goethita, o DMC_{110} da hematita diminuiu ao longo das etapas dissolutivas (Tabela 9). Entretanto, em algumas amostras (H13, H17, H19 e H22) sua estimativa em etapas mais avançadas da dissolução foi impedida pela sobreposição do reflexo do plano 313 da maghemita (Apêndice 1). Já o DMC_{104} mostrou somente pequenas variações, o que determinou uma diminuição da razão DMC_{110}/DMC_{104} no decorrer das dissoluções (Apêndice 5). Este comportamento sugere uma tendência dos

cristais de hematita à isodimensionalidade (H12, H15, H16, H20, H21 e H22), devido a dissolução preferencial destes no sentido da largura das placas.

Confirmando estimativas anteriores obtidas por DRX, a maior variação da cristalinidade da goethita verificada nas alíquotas padrões refletiu-se na amplitude de sua ASE, a qual variou de 45 a 162 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (Apêndice 4). Nas amostras hematíticas em que foi possível o cálculo da ASE da hematita, os valores mostraram estreita amplitude (39 a 55 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) (Apêndice 5), sendo geralmente inferiores aos estimados para a goethita, conforme indicam diversos estudos (Schwertmann e Kämpf, 1985; Schwertmann e Latham, 1986).

Nas amostras goethíticas latossólicas, a ASE da goethita diminuiu ao longo das dissoluções seletivas (Apêndice 4), confirmando tendência verificada por Jeanroy et al. (1991). Estes resultados colaboram com a hipótese de ocorrência de populações heterogêneas de goethita em amostras de Latossolos, uma vez que esta diminuição pode estar relacionada a dissolução preferencial de cristais menos cristalinos (> reatividade), conforme verificado por Cornell et al. (1974) e Schwertmann et al. (1985).

De maneira contrária, nas amostras hematíticas a ASE da hematita pouco alterou-se, demonstrando por vezes uma tendência de aumento ao longo das dissoluções (Apêndice 5). Estes resultados sugerem que populações de hematita constituem-se de cristais mais homogêneos, os quais no decorrer da dissolução são diminuídos em seu tamanho de maneira uniforme.

3.3.2.2 Substituição isomórfica do Fe^{3+} por Al^{3+}

A substituição por Al^{3+} na goethita e hematita foi estimada por difratometria de raios x (DRX) e quimicamente, através dos teores de ferro e

alumínio solubilizados ao longo das dissoluções seletivas. Adicionalmente, o procedimento químico de dissolução das amostras foi utilizado para investigar a distribuição do alumínio na estrutura cristalina.

Neste sentido, a representação gráfica da relação entre os teores de ferro e alumínio dissolvidos ao longo das dissoluções mostrou que nas amostras goethíticas a dissolução foi congruente, isto é, os dois elementos apresentaram taxas de solubilização semelhantes (Figura 7 a), indicando que o alumínio estava uniformemente distribuído na estrutura dos cristais de goethita. Para as amostras hematíticas a distribuição côncava dos dados refletiu que a taxa de dissolução do ferro foi superior a do alumínio, indicando uma tendência de maior concentração do alumínio em direção ao centro dos cristais de hematita (Figura 7 b).

Na goethita a substituição por Al^{3+} determinada por DRX foi estimada a partir do comprimento da dimensão c , derivado dos espaçamentos d dos planos 110 e 111. O espaçamento d_{110} foi obtido sempre na porção média do reflexo 110 (d_{110} médio), enquanto que o espaçamento d_{111} foi obtido na porção média do reflexo 111 ou em picos deste reflexo quando os mesmos ocorreram (Apêndice 6). Neste último caso, mais de um valor para a dimensão c da goethita foram obtidos (Apêndice 7) e, conseqüentemente, para a substituição por Al^{3+} dos cristais presentes em uma mesma alíquota.

Nas alíquotas goethíticas padrões (P) a estimativa da substituição por Al^{3+} na goethita apresentou uma amplitude de 0,01 a 0,38 mol mol⁻¹ (Tabela 10), abrangendo o intervalo normalmente verificado na literatura para esse mineral, o qual indica uma ampla diversidade de pedoambientes de formação (Fitzpatrick e Schwertmann, 1982).

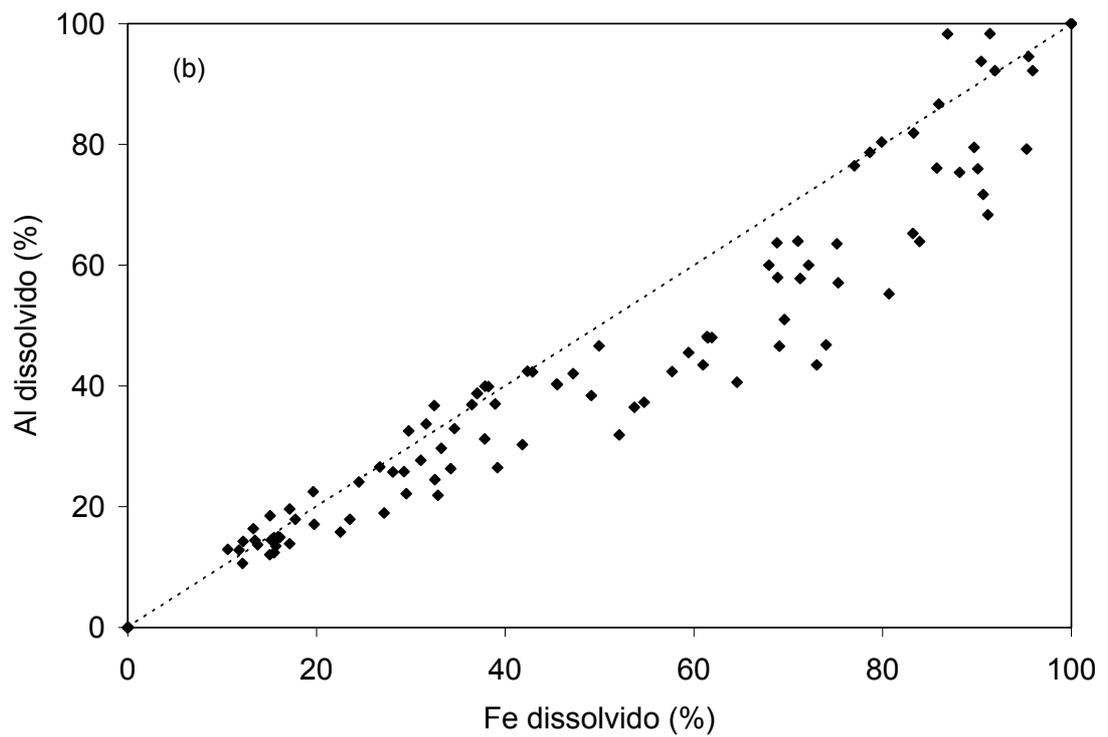
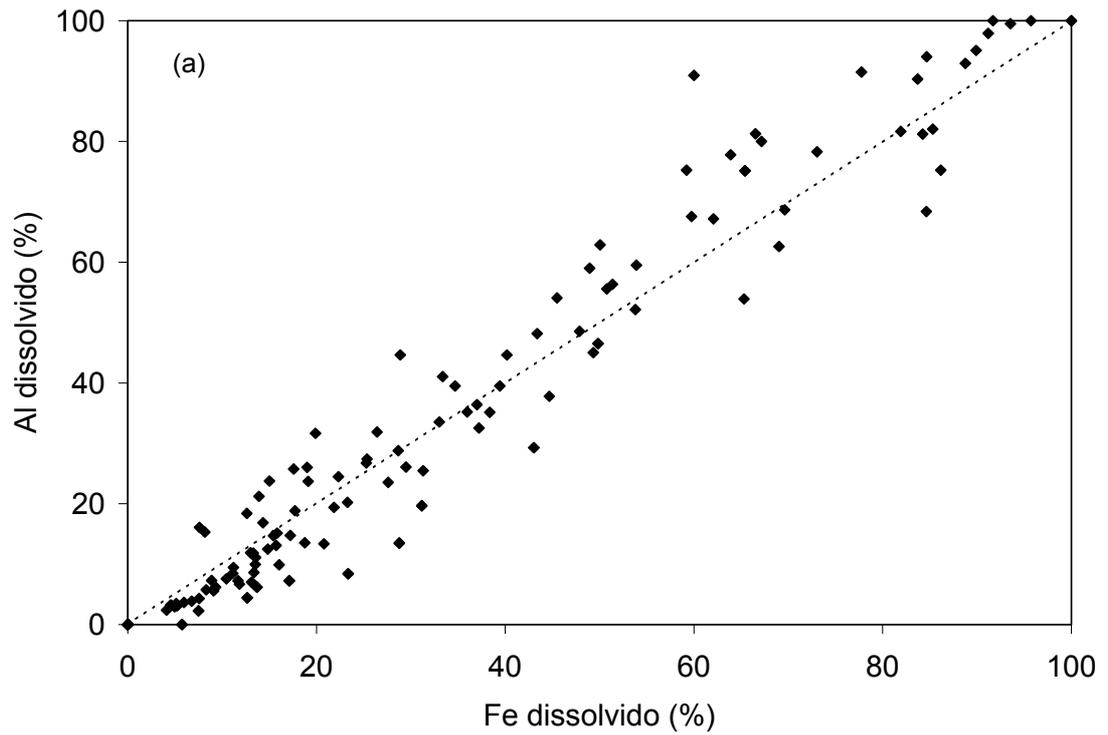


FIGURA 7- Solubilização do Al^{3+} em relação ao Fe^{3+} ao longo das dissoluções seletivas das amostras goethíticas (a) e hematíticas (b).

TABELA 10- Substituição por Al³⁺ na goethita, determinada por DRX nas alíquotas padrões (P) e nas alíquotas submetidas a diferentes tempos de dissolução seletiva.

tempo (min)	Amostra										
	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11
	Al ³⁺ -substituição (mol mol ⁻¹)										
P	0,19	0,22	0,17	0,37	0,22	0,14	0,01	0,19	0,25	0,09	0,23
	0,38	0,34	0,23		0,26	0,22		0,37			
5								0,22		0,10	
								0,39			
10						0,19			0,26		
						0,23					
20	0,18		0,21				0,01			0,09	0,25
	0,39										
40		0,25			0,26	0,19					
		0,32									
60				0,27			0,00	0,25	0,25	0,12	
				0,36				0,41			
120			0,21				0,00				
240	0,27	0,32	0,23		0,23	0,18			0,31		0,22
	0,38	0,39			0,28	0,25					0,26
480			0,24	0,29				0,27			
			0,26					0,39			
720	0,27			0,37	0,25			0,32			
	0,40							0,39			
3840				0,35	0,25			0,33			0,26
					0,31			0,37			0,34

TABELA 11- Substituição por Al³⁺ na goethita, determinada quimicamente ao longo das dissoluções seletivas.

tempo (min)	Amostra										
	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11
	Al ³⁺ -substituição (mol mol ⁻¹)										
5	0,27	0,24	0,12	0,23	-	0,18	0,10	0,25	0,18	0,12	-
10	0,27	0,23	0,12	0,20	0,10	0,19	0,10	0,25	0,17	0,13	-
20	0,27	0,24	0,11	0,23	0,11	0,17	0,07	0,25	0,17	0,11	-
40	0,30	0,28	0,15	0,26	0,14	0,19	0,08	0,29	0,23	0,13	-
60	0,29	0,30	0,15	0,26	0,14	0,20	0,08	0,31	0,22	0,15	-
120	0,36	0,32	0,16	0,26	0,12	0,21	0,06	0,31	0,23	0,12	-
240	0,36	0,31	0,18	0,31	0,15	0,21	(0,07)	0,37	0,24	(0,11)	-
480	0,37	-	0,21	0,31	0,19	0,22		-	-		-
720	0,36	0,30	0,20	0,33	0,20	0,19		0,35	0,25		-
1920	0,38	0,32	(0,22)	0,33	0,26	0,20		0,38	0,27		-
3840	0,38	0,32		0,34	0,30	0,20		0,39	0,26		-
DCB ₈₀ ¹	0,40	0,31	0,19	0,30	0,27	0,19	0,07	0,35	0,25	0,11	0,40

() dissolução por DCB₂₀ concluída ¹ dissolução por DCB₈₀ em 1 extração (Tabela 7)

Na alíquota padrão do saprolito (G7) e do Cambissolo (G10) somente goethitas com baixa substituição por Al^{3+} (0,01 e 0,09 mol mol⁻¹, respectivamente) foram verificadas. A dissolução seletiva dessas amostras mostrou que a estimativa da dimensão *c* dos cristais de goethita praticamente não foi alterada (Apêndice 7), mesmo considerando o alto teor de ferro solubilizado na última alíquota onde este parâmetro foi determinado (86% e 60%).

Em conseqüência, nestas amostras a estimativa da substituição por Al^{3+} na goethita por DRX foi praticamente a mesma ao longo das etapas dissolutivas (Tabela 10), fato que foi confirmado pela evolução das estimativas químicas realizadas no decorrer da dissolução dessas amostras (Figura 8 a; Tabela 11). Estes resultados indicam que ambientes pedogênicos em estágios iniciais (G7) e incipientes (G10) de formação, portanto menos sujeitos a processos poligenéticos, são refletidos por populações homogêneas de cristais de goethita.

Nas alíquotas padrões das amostras latossólicas e do Plintossolo, foram verificadas altas estimativas para a substituição por Al^{3+} (> 0,22 mol mol⁻¹). Em quatro dessas amostras (G1, G3, G6 e G8), além do espaçamento d_{111} que refletiu a alta substituição, foram detectados espaçamentos d_{111} que refletiram valores inferiores de substituição por Al^{3+} (0,14 a 0,19 mol mol⁻¹), confirmando estudos anteriores que postularam a coexistência de cristais com diferentes graus de substituição por Al^{3+} em uma mesma população de goethita (Motta, 1988; Muggler, 1998).

Esta heterogeneidade foi comprovada através da dissolução seletiva das amostras em conjunto com a DRX realizada em alíquotas submetidas a diferentes tempos de dissolução. Primeiramente, foram detectadas mudanças

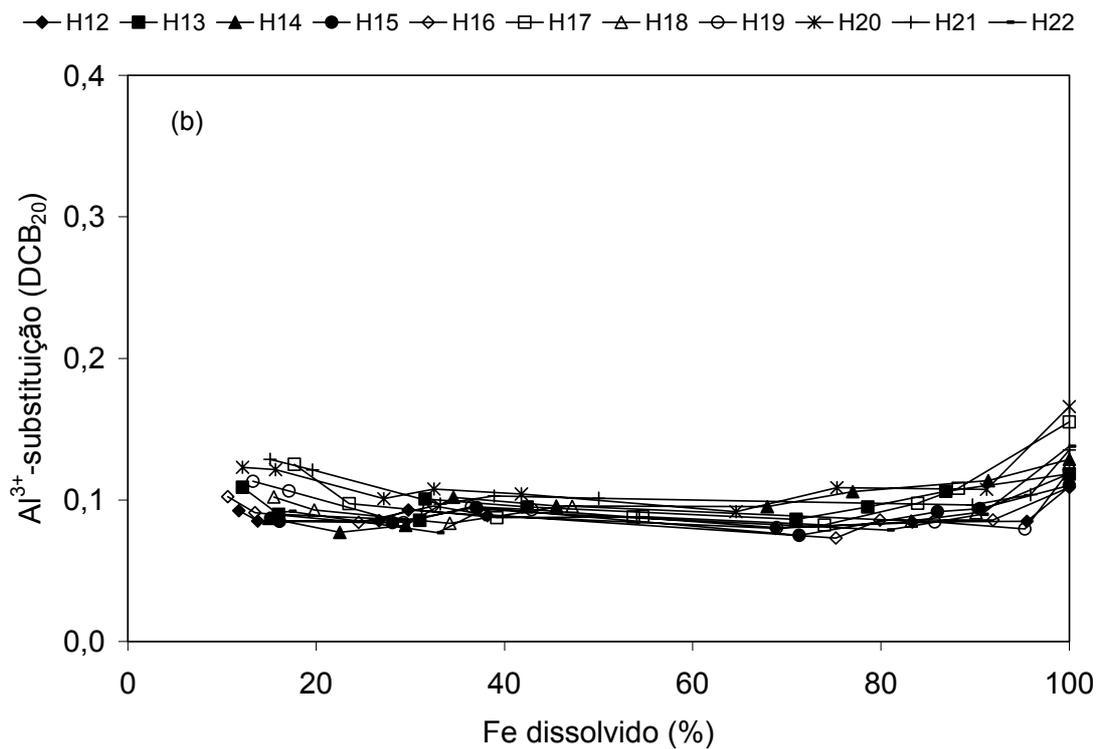
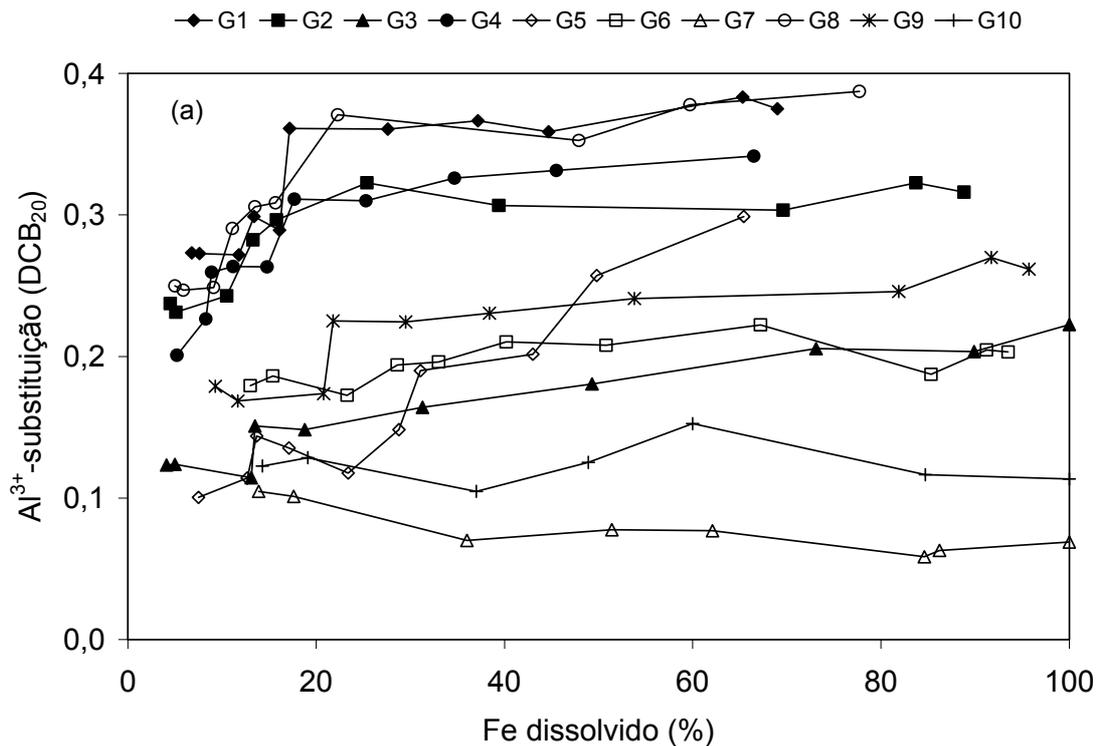


FIGURA 8- Substituição por Al³⁺ em mol mol⁻¹ estimada quimicamente em relação a percentagem de ferro solubilizado ao longo da dissolução das amostras goethíticas (a) e hematíticas (b).

na estimativa da dimensão c dos cristais de goethita ao longo das etapas dissolutivas (Apêndice 7). Isto evidenciou um aumento dos valores inferiores e intermediários de substituição por Al^{3+} estimados nas alíquotas padrões, bem como a persistência dos valores elevados ($> 0,34 \text{ mol mol}^{-1}$) (Tabela 10).

Adicionalmente, observou-se nos Latossolos um acréscimo na estimativa química da substituição por Al^{3+} na goethita conforme avançaram as dissoluções seletivas (Figura 8 a; Tabela 11). Estes resultados suportam a hipótese da ocorrência de populações heterogêneas de goethita em Latossolos, bem como evidenciam a solubilização preferencial de cristais com baixa substituição por Al^{3+} , semelhantemente ao constatado para cristais de baixa cristalinidade.

A relação significativa entre a ASE dos cristais de goethita e a substituição por Al^{3+} determinada quimicamente nas alíquotas padrões e em alíquotas submetidas a dissoluções, verificada com base na análise de regressão simples $y = -150,6x + 108,6$; $r=-0,75$; $n=37$ (Figura 9), mostrou ser consistente com o preconizado por Schwertmann (1984). Segundo este autor, o menor raio iônico do alumínio relativo ao do ferro promove um ajustamento da estrutura cristalina, resultando em uma menor quantidade de interdomínios e, conseqüentemente, em uma menor ASE. Esta relação foi obtida excluindo-se da análise os dados referentes a amostra G9, onde não obstante a elevada substituição por Al^{3+} constatou-se uma expressiva ASE. Entretanto, mesmo nesta amostra foi verificado um decréscimo da ASE após a dissolução de cristais menos substituídos.

Na hematita a substituição por Al^{3+} foi estimada a partir do comprimento da dimensão a_0 dos cristais, derivado do espaçamento d do plano 110 (Apêndice 6), o qual foi obtido segundo a mesma sistemática utilizada na

obtenção do d_{111} da goethita. Nas amostras hematíticas, a amplitude da substituição por Al^{3+} estimada por DRX na hematita das alíquotas padrões (P) variou entre 0,08 e 0,14 mol mol⁻¹ (Tabela 12), estando de acordo com a menor substituição de Fe^{3+} por Al^{3+} neste óxido em relação a goethita (Schwertmann, 1988a; Schwertmann e Taylor, 1989).

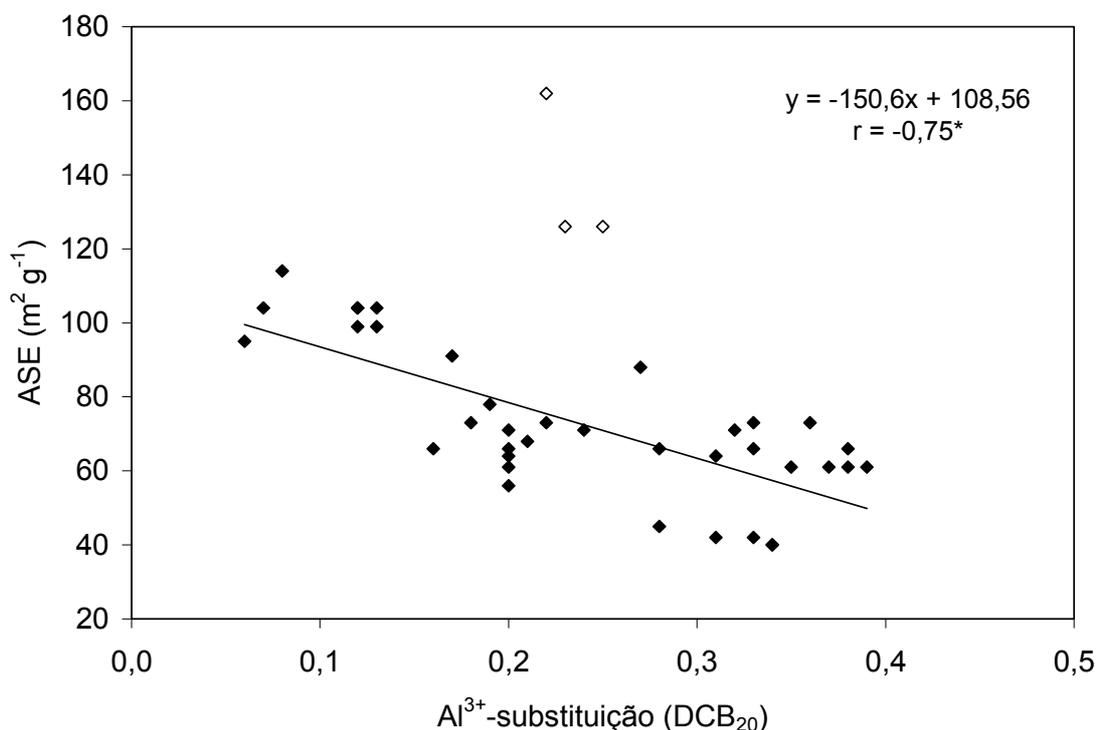


FIGURA 9- Regressão entre a área superficial específica da goethita e a estimativa química da substituição por Al^{3+} em mol mol⁻¹, avaliadas em alíquotas padrões e alíquotas submetidas a dissoluções seletivas. ◊ amostra G9. * Coeficiente da equação significativo a 1%.

Na maioria destas amostras a evolução da substituição por Al^{3+} na hematita ao longo da dissolução seletiva foi estimada até aproximadamente 60% do Fe_d ter sido solubilizado. Em geral, a retração da dimensão a_0 da hematita nas amostras (Apêndice 7) resultou somente em pequenos acréscimos na estimativa da substituição por Al^{3+} (Tabela 12), conforme

demonstraram também as estimativas químicas da substituição (Figura 8 b, Tabela 13).

TABELA 12- Substituição por Al³⁺ na hematita, determinada por DRX nas alíquotas padrões (P) e nas alíquotas submetidas a diferentes tempos de dissolução seletiva.

tempo (min)	Amostra										
	H12	H13	H14	H15	H16	H17	H18	H19	H20	H21	H22
	Al ³⁺ -substituição (mol mol ⁻¹)										
P	0,12	0,10	0,09	0,12	0,12	0,08	0,13	0,12	0,14	0,10	0,12
5	0,12			0,13		0,08 0,20					
10		0,10	0,10		0,10		0,14	0,13	0,14	0,12	0,14
20	0,12					0,10 0,16					
40		0,12		0,13	0,10		0,14	0,12	0,13	0,12	0,14
60	0,14		0,13								
80		0,13		0,13	0,12		0,14	0,12	0,15	0,12	
120	0,15		0,13								

TABELA 13- Substituição por Al³⁺ na hematita, determinada quimicamente ao longo das dissoluções seletivas.

tempo (min)	Amostra										
	H12	H13	H14	H15	H16	H17	H18	H19	H20	H21	H22
	Al ³⁺ -substituição (mol mol ⁻¹)										
5	0,09	0,11	0,09	0,09	0,10	0,13	0,10	0,11	0,12	0,13	0,09
10	0,09	0,09	0,08	0,09	0,09	0,10	0,09	0,11	0,12	0,12	0,09
20	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08	0,09	0,08	0,08	0,10	0,10	0,08
40	0,09	0,10	0,10	-	0,10	0,09	0,10	0,10	0,11	0,10	0,09
60	0,09	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09	0,10	0,09	0,10	0,10	0,09
120	0,08	0,09	0,10	0,08	0,07	0,08	0,09	0,08	0,09	-	0,08
240	0,08	0,09	0,11	0,09	0,09	0,10	0,09	0,08	0,11	0,10	0,09
480	0,08	0,11	0,11	0,09	0,09	0,11	(0,12)	0,08	0,11	0,10	(0,14)
720	(0,11)	(0,12)	(0,13)	(0,11)	(0,11)	(0,16)		(0,12)	(0,17)	(0,14)	
DCB ₈₀ ¹	0,09	0,10	0,11	0,09	0,08	0,12	0,11	0,09	0,14	0,11	0,11

() dissolução por DCB₂₀ concluída ¹ dissolução por DCB₈₀ em 1 extração (Tabela 7)

3.3.3 Dissoluções seletivas

As curvas do teor de ferro solubilizado em cada amostra ao longo das dissoluções seletivas são mostradas na Figura 10. Após 3840 minutos de dissolução, a goethita foi totalmente solubilizada somente naquelas amostras não oriundas de latossolos (G3, G7 e G10), enquanto nas restantes (latossólicas) a solubilização variou entre 59 e 96% (Figura 10 a). Dissoluções incompletas de amostras goethíticas através de procedimentos semelhantes foram registradas por outros autores (Jeanroy et al., 1991; Trolard et al., 1995). De maneira contrária, a solubilização da hematita foi semelhante nas amostras hematíticas, sendo concluída em 480 minutos nas amostras H18 e H22, e 720 minutos nas demais (Figura 10 b).

As amostras goethíticas latossólicas e do Plintossolo apresentaram curvas desaceleratórias a partir das etapas iniciais de dissolução, indicando claramente mudanças na taxa de solubilização dos cristais de goethita. Nas amostras hematíticas e goethíticas não latossólicas (G7 e G10) a dissolução foi praticamente linear até aproximadamente 80% do ferro ter solubilizado, tornando-se a partir daí desaceleratória.

Para a hematita, este tipo de comportamento dissolutivo é comum também em dissoluções ácidas, onde geralmente a dissolução ocorre na superfície dos cristais devido ao ordenamento interno dos cristais ser equidirecional (Cornell e Giovanoli, 1993). Por outro lado, dissoluções protônicas da goethita comumente mostram curvas sigmoídais, que decorrem de um incremento na ASE nos estágios iniciais da dissolução. Este fato está relacionado ao fracionamento da goethita causado pela penetração de prótons nos interdomínios dos cristais (Schwertmann, 1984; Ruan e Gilkes, 1995).

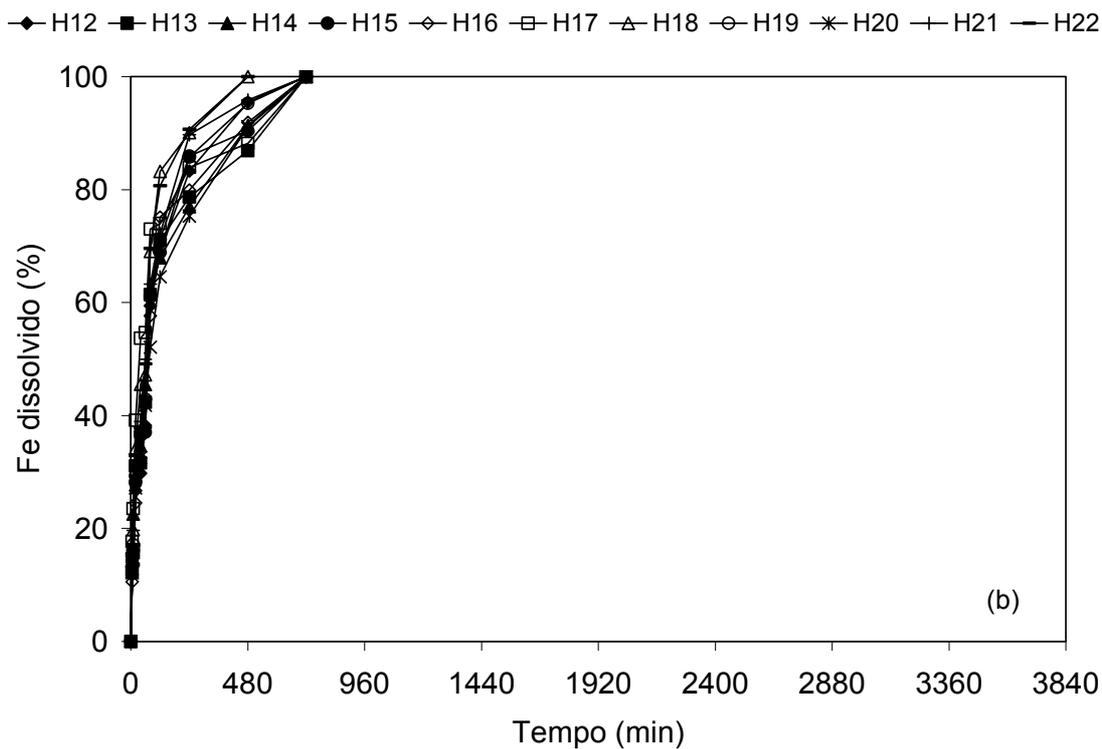
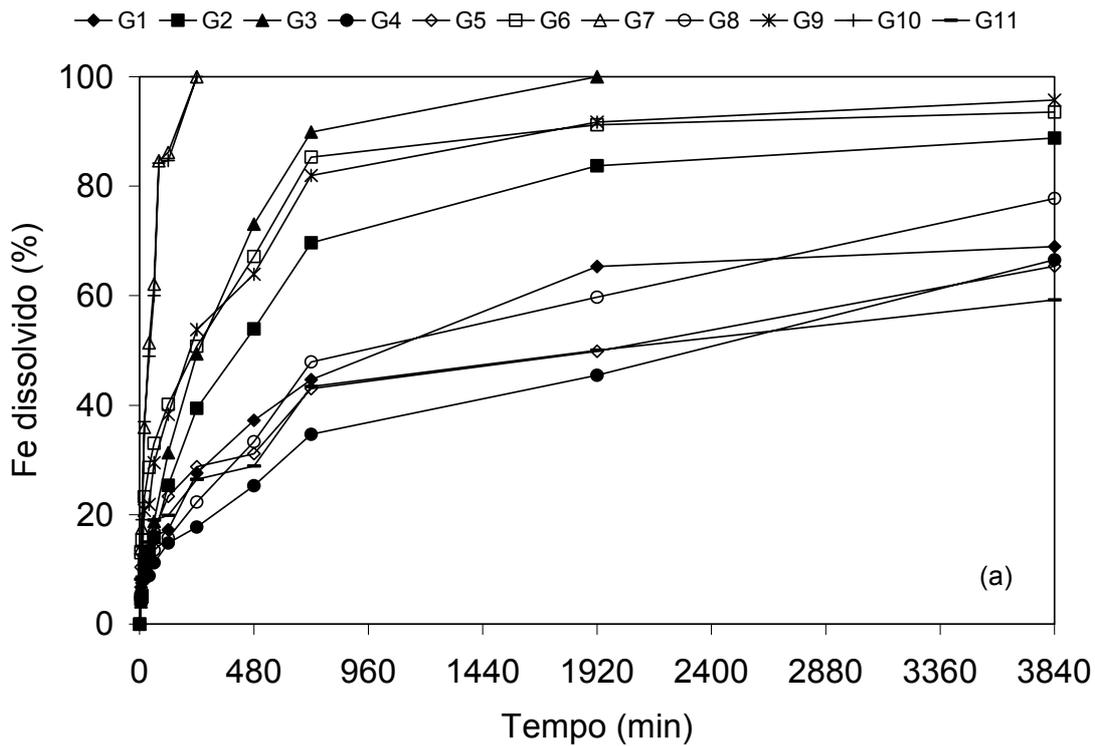


FIGURA 10- Percentagem de ferro solubilizado ao longo das dissoluções seletivas das amostras goethíticas (a) e hematíticas (b).

Entretanto, conforme especulado por Torrent et al. (1987), na dissolução redutiva os transportadores de elétrons, no caso o ânion ditionito (segundo os raios de Van der Waals mede 0,742 nm na maior dimensão), não penetram os interdomínios da goethita, limitando o processo dissolutivo à superfície externa dos cristais, semelhantemente ao que ocorre com a hematita. Essa hipótese é reforçada pela tendência de diminuição da ASE da goethita, conforme descrito anteriormente (Apêndice 4).

3.3.3.1 Modelo Kabai

A dissolução seletiva por redução da totalidade das populações de hematita e de parcelas variáveis das populações de goethita (59 a 100%) foi descrita pelo modelo Kabai $(C/C_0 = 1 - e^{-(kt)^\alpha})$ (Kabai, 1973), em sua forma linear $\ln \ln(1/(1 - C/C_0)) = \alpha \ln k + \alpha \ln t$ (Figura 11 a, b).

A constante da ordem média da reação (α) variou entre 0,365 e 0,904 nas amostras goethíticas e entre 0,587 e 0,759 nas hematíticas (Tabela 14). Estes valores, menores que a unidade, indicaram que a dissolução dos cristais procedeu da superfície para o centro dos cristais, mecanismo denominado esfericalização ou “rounding-off” (Kabai, 1973). Entretanto, os valores de α próximos a unidade para as amostras G7 e G10 sugerem que o mecanismo de esfericalização pode ter atuado em combinação com a desintegração parcial de cristais, o que não refletiu-se nas estimativas da ASE da goethita no decorrer das dissoluções.

Ao contrário do esperado, o ajuste dos dados pelo modelo Kabai não possibilitou em nenhuma das amostras estudadas a discriminação de diferentes fases de goethita ou hematita em uma mesma população, mesmo

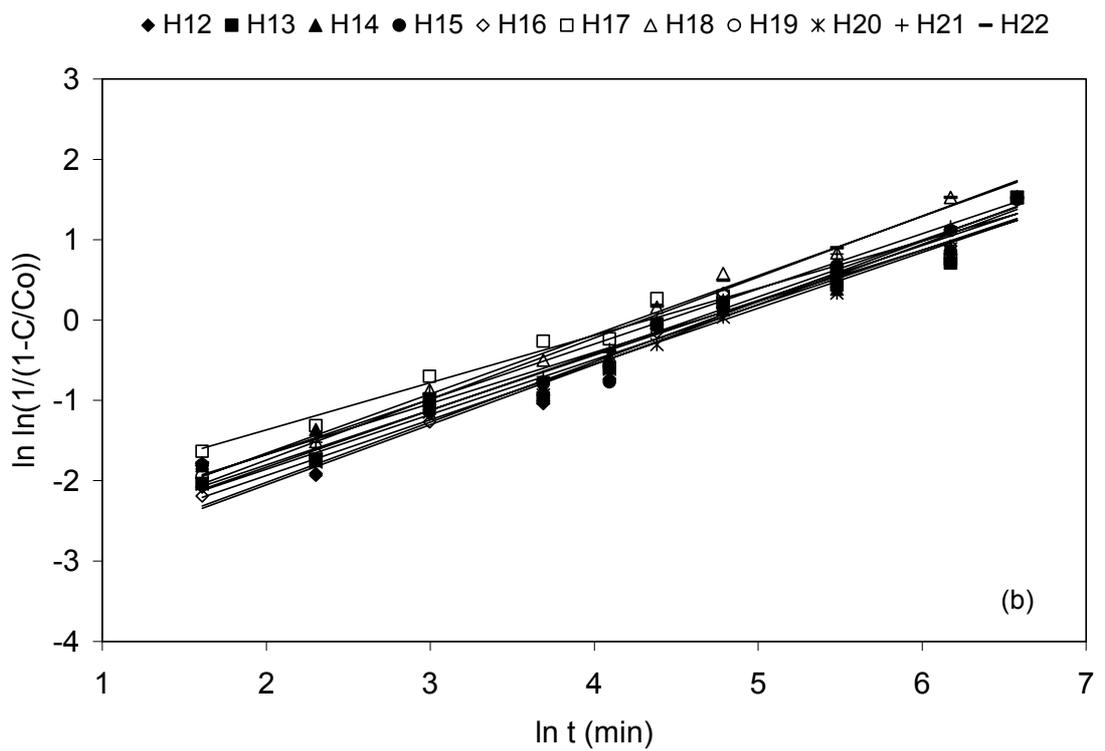
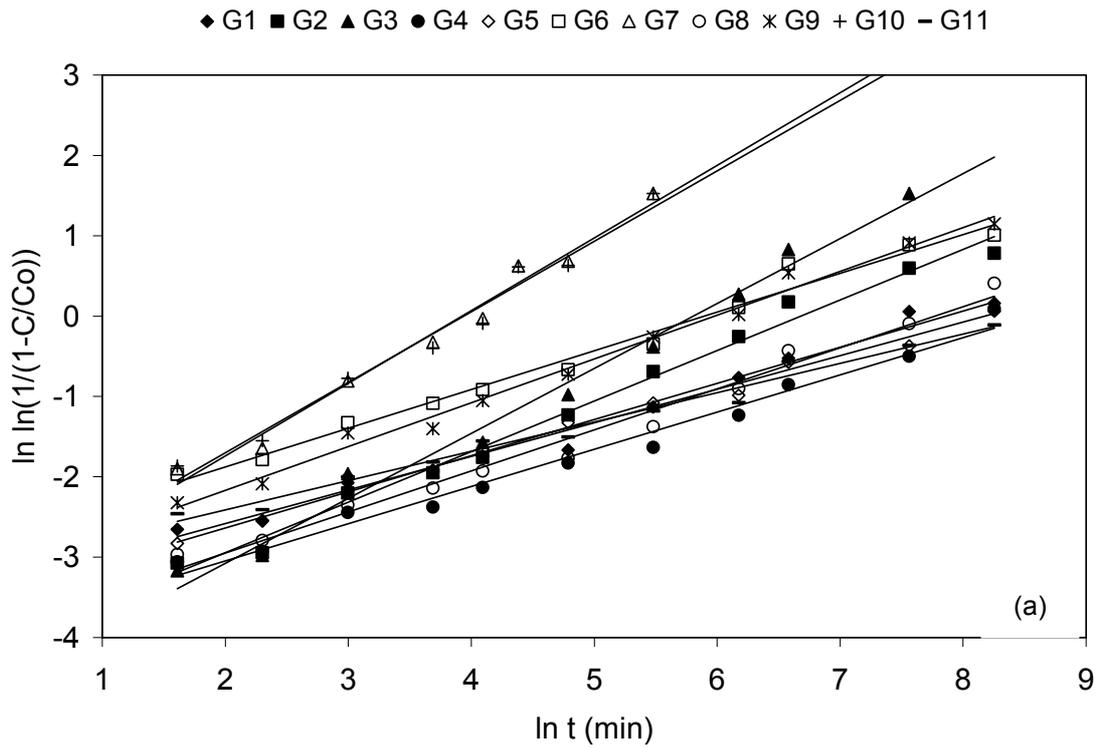


FIGURA 11- Curvas de dissolução das amostras goethíticas (a) e hematíticas (b) descritas linearmente pela equação Kabai.

TABELA 14- Parâmetros das dissoluções seletivas derivados da equação Kabai.

Amostra	n	α	$(k \times 10^3) \text{ min}^{-1}$	r
G1	11	0,450	0,386	0,991
G2	11	0,630	1,258	0,995
G3	10	0,809	3,009	0,992
G4	11	0,463	0,189	0,991
G5	11	0,418	0,279	0,994
G6	11	0,482	2,760	0,991
G7	8	0,904	19,714	0,990
G8	11	0,511	0,422	0,991
G9	11	0,545	2,525	0,995
G10	8	0,878	19,476	0,988
G11	11	0,365	0,182	0,991
H12	10	0,751	9,155	0,990
H13	10	0,681	8,883	0,984
H14	10	0,637	9,747	0,987
H15	10	0,683	9,617	0,983
H16	10	0,749	8,748	0,990
H17	9	0,587	13,220	0,985
H18	10	0,736	14,278	0,989
H19	10	0,707	10,182	0,995
H20	10	0,694	8,316	0,991
H21	10	0,686	11,841	0,996
H22	9	0,759	13,589	0,987

n = número de etapas dissolutivas

α = constante característica dos cristais

k = taxa de dissolução

r = coeficiente de correlação

considerando a expressiva variabilidade dos cristais de goethita nas amostras latossólicas; as associações goethita-hematita e goethita-lepidocrocita detectadas, respectivamente, nas amostras G5 e G7; além dos pequenos conteúdos de goethita presentes nas amostras hematíticas. O ajuste dos dados em somente um segmento linear (Figura 11) indicou que a dissolução dos cristais nas populações ocorreu de forma homogênea, isto é, os cristais em suas respectivas populações apresentaram estabilidade semelhante.

Em razão disso, a taxa de dissolução constante (k), derivada do segmento linear de cada amostra, foi interpretada como um indicativo da estabilidade média dos cristais contidos em uma mesma população. Esta concepção permitiu a análise comparativa somente entre os cristais (goethita e hematita) das diferentes populações, a partir de parâmetros mineralógicos obtidos pela metodologia tradicional, cuja utilização também pressupõe os óxidos de ferro no solo como populações homogêneas.

As amostras goethíticas e hematíticas apresentaram, respectivamente, as seguintes amplitudes na taxa constante de dissolução: 0,182 a 19,714; e 8,316 a 14,278 x 10³ min⁻¹ (Tabela 14). Em geral, esses valores foram superiores aos obtidos em dissoluções ácidas por Schwertmann e Latham (1986) e Singh e Gilkes (1995), provavelmente devido a maior efetividade do mecanismo de dissolução redutiva, o qual envolve intenso desbalanço de carga na estrutura dos óxidos de ferro a partir da redução dos íons Fe³⁺ (Stumm e Furrer, 1987).

Nas amostras goethíticas latossólicas e do Plintossolo, 88% da variabilidade na taxa constante de dissolução (k) pode ser explicada pela substituição por Al³⁺ na goethita (média da população) (Tabela 7), com base na análise de regressão simples $y = -14,20x + 5,37$; $n=9$ (Figura 12 a).

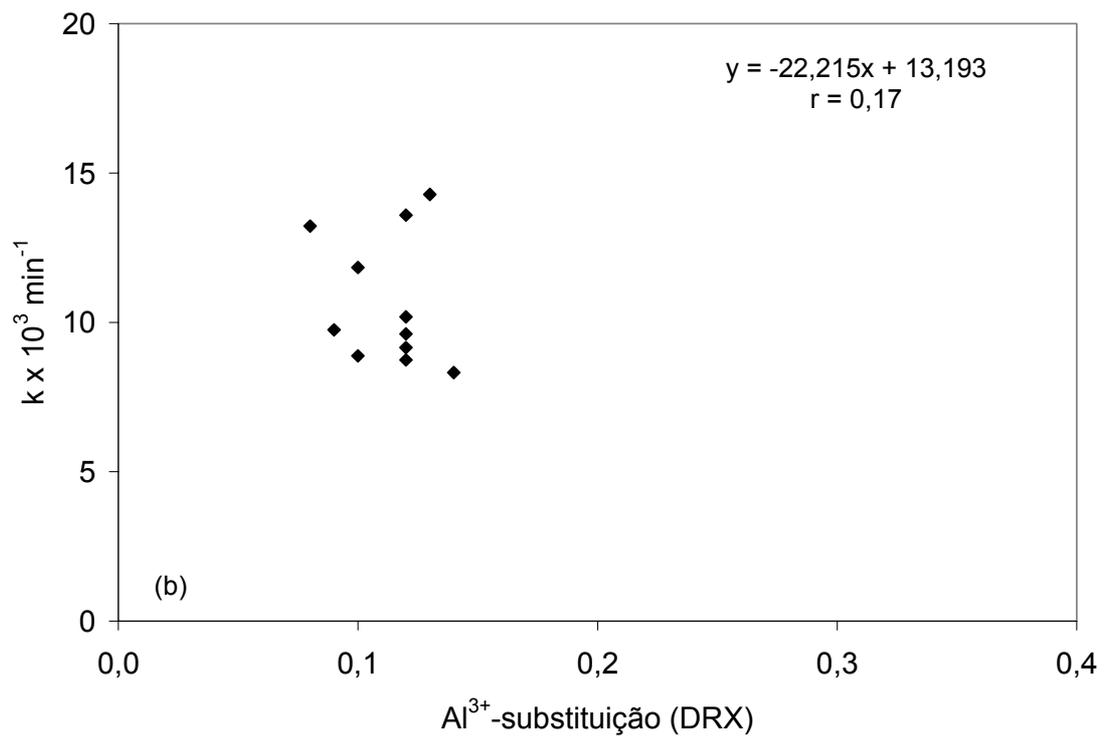
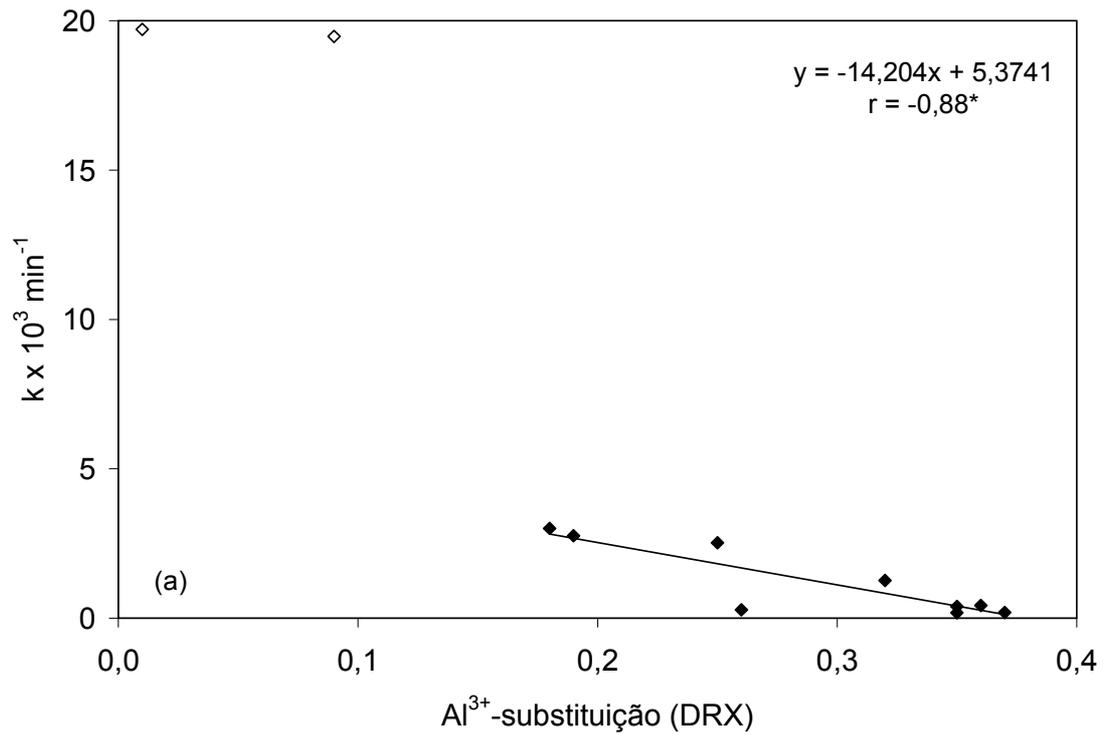


FIGURA 12- Regressão entre a taxa constante de dissolução (k) e a substituição por Al^{3+} em mol mol^{-1} determinada por difratometria de raios x nas amostras goethíticas latossólicas (a) e hematíticas (b). \diamond amostras goethíticas não latossólicas. *Coeficiente da equação significativo a 1%.

Devido a diferença pedoambiental as amostras do saprolito (G7) e do B incipiente (G10) não foram consideradas na análise, embora tenham seguido a mesma tendência. Estes resultados confirmam em parte o efeito estabilizante do Al^{3+} em goethitas e hematitas sintéticas submetidas a dissoluções redutivas (Torrent et al., 1987; Trolard et al., 1995), uma vez que esta relação não foi observada para as amostras hematíticas (Figura 12 b), possivelmente devido a pequena variação na substituição por Al^{3+} entre as hematitas.

Adicionalmente, as taxas de dissolução obtidas para as amostras de ambos os grupos não apresentaram relações significativas com os demais parâmetros mineralógicos (DMC_{hkl} , ASE) estimados para a goethita e hematita. No caso das amostras goethíticas, este fato pode ser consequência da heterogeneidade dos cristais dentro das populações; enquanto nas hematíticas decorre provavelmente da semelhança mineralógica entre os cristais de hematita nas populações das amostras estudadas, o que determinou uma estreita variação das taxas de dissolução.

Comparativamente, as amostras G7 e G10, constituídas por goethitas de baixa substituição por Al^{3+} e ASE, apresentaram as maiores taxas de dissolução (Tabela 14). Por outro lado, nas demais amostras goethíticas (latossólicas) a taxa de dissolução da goethita foi em média ($1,223 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$) nove vezes inferior a da hematita ($10,688 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$) nas amostras hematíticas, apesar da menor ASE estimada para as hematitas nestas últimas.

3.3.3.2 Segmentação das curvas de dissolução

Nesta abordagem, foi pressuposto que os diferentes segmentos observados ao longo das curvas de solubilização do ferro refletem mudanças na taxa de dissolução dos cristais que compõem as populações de goethita e

hematita nas amostras. Neste sentido, as curvas desaceleratórias foram segmentadas em intervalos onde o comportamento dissolutivo foi linear (Apêndice 8), ou seja, intervalos onde as taxas de dissolução, obtidas do coeficiente angular da equação da reta (Tabela 15), refletiram a dissolução de cristais com similar estabilidade.

Normalmente, os valores positivos dos interceptos nas equações lineares do primeiro segmento de dissolução são interpretados como correspondentes ao teor de ferro dos tipos metaestáveis de óxidos de ferro ferrihidrita e lepidocrocita (Torrent et al., 1987), também denominados como tipos de baixa cristalinidade ou mal cristalizados (Fe_o). Isto ficou evidenciado pela rápida dissolução da lepidocrocita presente na amostra G7, cujos intensos reflexos verificados no difratograma da alíquota padrão desapareceram no da alíquota submetida a 20 minutos de dissolução (Apêndice 1).

Entretanto, a razão Fe_o/Fe_d mostrou que a concentração dos óxidos de ferro mal cristalizados na maioria das amostras (Tabela 3) foi inferior aos teores indicados pelos interceptos, que variaram entre 3 e 9% nas amostras goethíticas e 8 e 13% nas hematíticas (Tabela 15). Isto sugere que fases de goethita e hematita, ou superfícies defeituosas destas, foram solubilizadas tão rapidamente quanto os óxidos de baixa cristalinidade.

Na Figura 13 são apresentadas as percentagens de ferro referentes a dissolução da goethita e da hematita em cada etapa da dissolução seletiva das amostras; bem como a soma dos teores de ferro relativos a cada segmento linear das curvas de dissolução. Com base na cinética de dissolução dos cristais em cada segmento (Tabela 15), foram estabelecidos graus de estabilidade para os cristais de goethita e hematita conforme a seguinte escala: baixa, média e alta estabilidade, respectivamente para os cristais solubilizados

TABELA 15- Equação linear da reta e coeficiente de correlação dos diferentes segmentos das curvas de dissolução das amostras goethíticas (G) e hematíticas (H).

Amostra	Intervalo					
	1°	r	2°	r	3°	r
G1	$y=0,2206x+4,3032$	0,892	$y=0,0448x+14,033$	0,985	$y=0,0019x+61,594$	1,000
G2	$y=0,2444x+2,7050$	0,946	$y=0,0779x+15,610$	0,986	$y=0,0058x+68,151$	0,922
G3	$y=0,2877x+2,6051$	0,936	$y=0,1052x+18,392$	0,985	$y=0,0084x+83,859$	1,000
G4	$y=0,1521x+2,9408$	0,891	$y=0,0341x+9,7015$	0,997	$y=0,0103x+26,693$	0,998
G5	$y=0,1678x+5,3219$	0,921	$y=0,0300x+19,861$	0,963	$y=0,0073x+37,078$	0,996
G6	$y=0,4688x+8,3498$	0,908	$y=0,0771x+30,305$	0,998	$y=0,0025x+84,608$	0,930
G7	$y=0,9704x+8,1278$	0,983	$y=0,1005x+75,524$	0,989		
G8	$y=0,1927x+3,1165$	0,923	$y=0,0518x+9,7988$	0,998	$y=0,0096x+41,158$	0,998
G9	$y=0,4192x+6,0851$	0,921	$y=0,0744x+29,380$	0,981	$y=0,0042x+80,708$	0,933
G10	$y=0,9423x+8,7203$	0,980	$y=0,1052x+74,211$	0,976		
G11	$y=0,2627x+4,4923$	0,915	$y=0,0347x+16,281$	0,967	$y=0,0050x+39,981$	0,998
b médio	$0,4158 \pm 0,292$		$0,0674 \pm 0,029$		$0,0061 \pm 0,003$	
H12	$y=0,5457x+8,2121$	0,972	$y=0,0348x+76,197$	0,967		
H13	$y=0,6493x+7,8666$	0,960	$y=0,0464x+66,048$	0,995		
H14	$y=0,5207x+12,821$	0,954	$y=0,0533x+63,270$	0,990		
H15	$y=0,5458x+10,405$	0,963	$y=0,0292x+78,108$	0,979		
H16	$y=0,5873x+6,8718$	0,986	$y=0,0424x+70,219$	0,996		
H17	$y=0,7851x+13,292$	0,945	$y=0,0405x+70,536$	0,980		
H18	$y=0,6365x+12,656$	0,965	$y=0,0459x+78,263$	0,996		
H19	$y=0,5391x+11,041$	0,963	$y=0,0297x+79,413$	0,982		
H20	$y=0,4948x+10,036$	0,970	$y=0,0588x+59,830$	0,986		
H21	$y=0,5581x+13,162$	0,956	$y=0,0215x+84,901$	0,993		
H22	$y=0,6352x+11,249$	0,970	$y=0,0515x+79,023$	0,978		
b médio	$0,5907 \pm 0,082$		$0,0413 \pm 0,012$			

no primeiro, segundo e terceiro segmentos lineares das curvas de dissolução. Um quarto grau de estabilidade, denominado de muito alta, referiu-se aos cristais não solubilizados após os 3840 minutos de dissolução (etapa 12), cujos teores de ferro em cada amostra são indicados na etapa de número 13.

De acordo com esta sistemática, nas amostras goethíticas do saprólito (G7) e do B incipiente (G10), aproximadamente 85% da goethita apresentou baixa estabilidade, sendo dissolvida nas primeiras seis etapas da dissolução, que compreenderam o primeiro segmento linear (Figura 13 a, b). Os 15% restantes, de média estabilidade, foram dissolvidos no segundo segmento (etapas 7 e 8).

A expressiva homogeneidade dissolutiva apresentada pelos cristais de goethita nessas amostras foi consistente com a pequena variabilidade de suas características mineralógicas. Adicionalmente, a rápida taxa de dissolução da goethita no primeiro segmento da dissolução das amostras G7 e G10 (Tabela 15) foi significativamente dependente da elevada ASE dos cristais e da baixa substituição por Al^{3+} nos mesmos, conforme indicaram as análises de regressão simples estabelecidas entre estas variáveis e as taxas de dissolução para o conjunto das amostras goethíticas (Figuras 14 e 15).

Por outro lado, os dados obtidos ao longo das dissoluções seletivas não permitiram determinar com segurança as causas da estabilidade média atribuída aos cristais dissolvidos no segundo segmento. Na G7, a persistência destes cristais pode ter sido conseqüência do decréscimo da ASE da goethita verificado no decorrer da dissolução; enquanto na G10, pode ter resultado do pequeno incremento na substituição por Al^{3+} estimada por DRX ao longo da dissolução, o qual, entretanto, não foi constatado através da estimativa química.

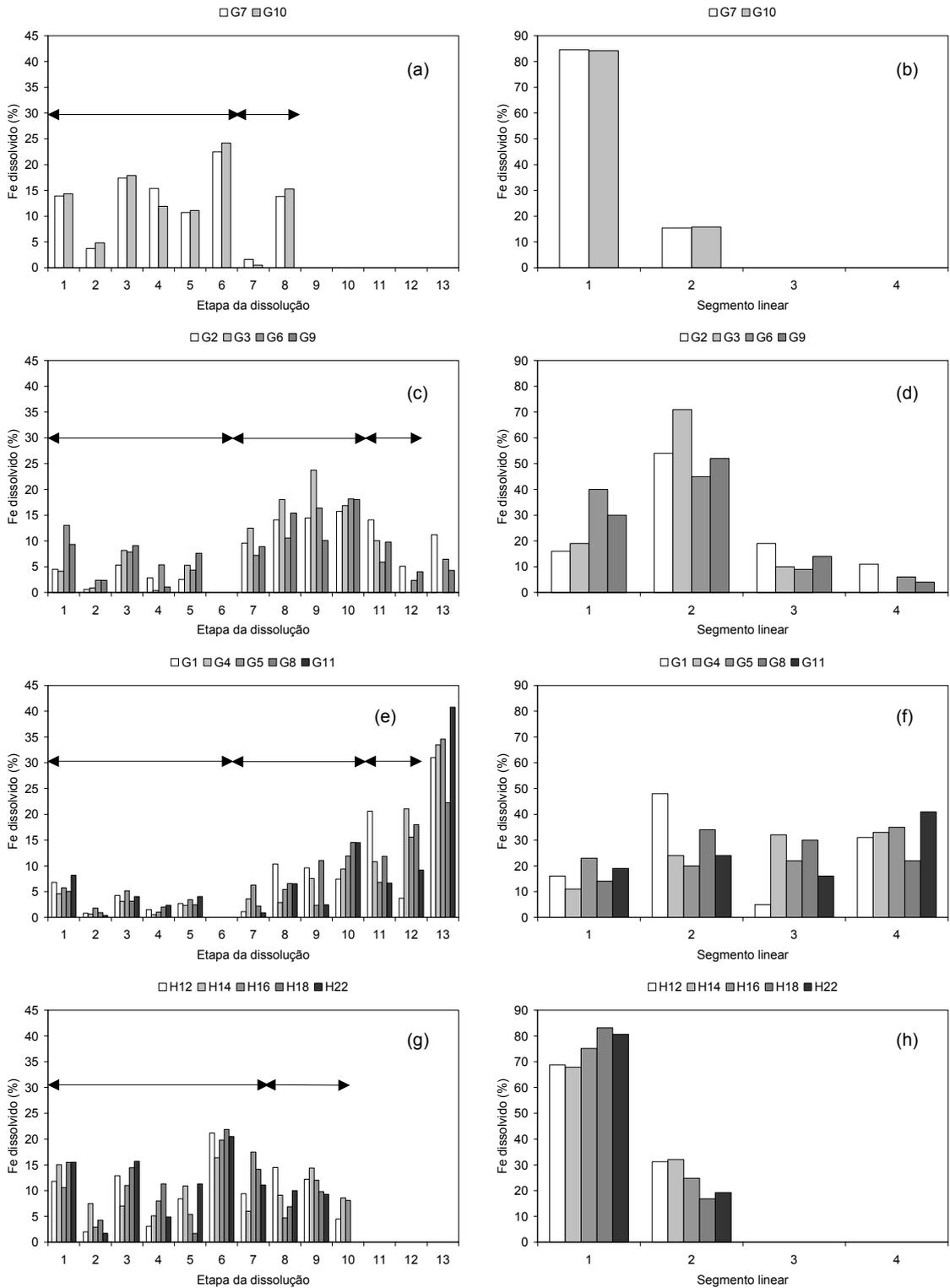


FIGURA 13- Percentagens de Fe³⁺ dissolvido em cada etapa da dissolução (a, c, e, g), e soma dos teores de ferro relativos a cada segmento linear (b, d, f, h) das curvas de dissolução das amostras goethíticas (G) e de três amostras hematíticas (H). (↔) indicam as etapas de dissolução referentes a cada segmento.

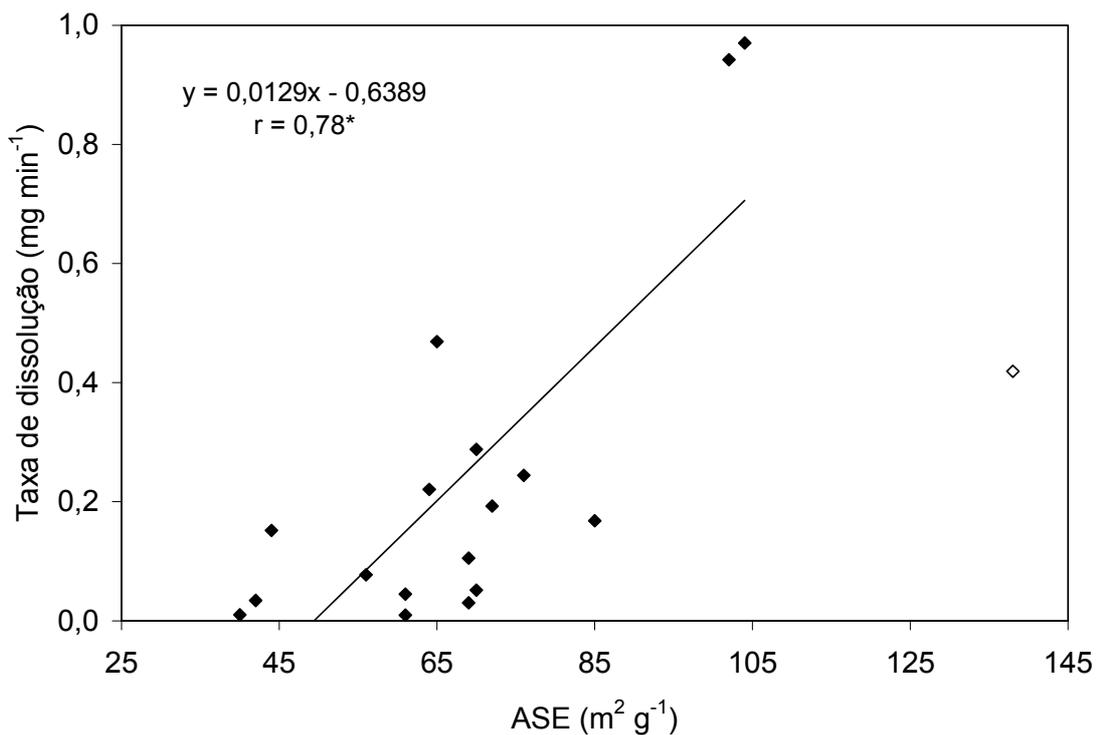


FIGURA 14- Regressão entre a taxa de dissolução da goethita nos diferentes segmentos lineares das curvas de dissolução e a área superficial específica estimada ao longo das dissoluções seletivas. *Coeficiente da equação significativo a 1%.

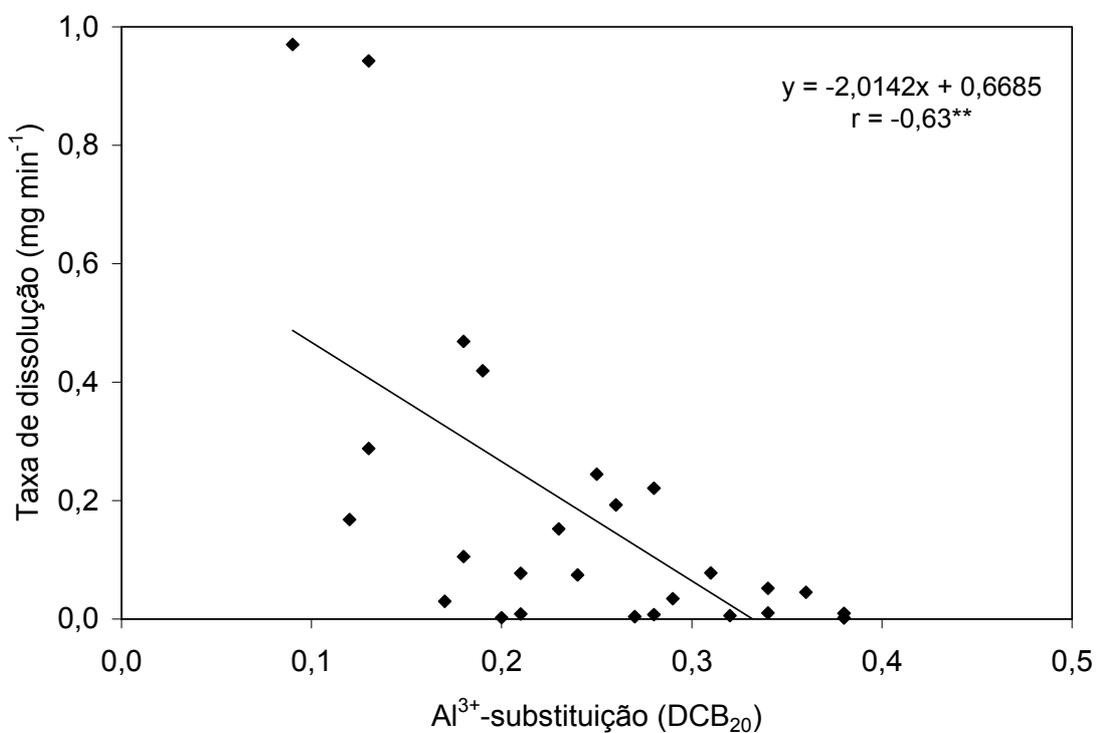


FIGURA 15- Regressão entre a taxa de dissolução da goethita nos diferentes segmentos lineares das curvas de dissolução e a substituição por Al³⁺ em mol mol⁻¹ estimada quimicamente ao longo das dissoluções seletivas. ** Coeficiente da equação significativo a 5%.

Os resultados da dissolução seletiva de amostras goethíticas originárias de pedoambientes em estágio inicial (G7) ou ainda incipiente de alteração e, portanto, menos sujeitos a mudanças pedogenéticas, evidenciaram uma expressiva homogeneidade dos cristais de goethita nessas populações. Nestas condições, as características mineralógicas estabelecidas para o conjunto da população (metodologia tradicional) podem ser utilizadas como indicadoras do ambiente e de processos pedogenéticos atuais.

Diferentemente, as amostras goethíticas originárias de ambientes pedogênicos mais antigos (horizontes B latossólico e Plíntico) apresentaram populações heterogêneas quanto ao conjunto de seus cristais, representadas pela solubilização do ferro em três segmentos lineares (Apêndice 8), além de constituírem cristais de muito alta estabilidade, que persistiram ao final da dissolução.

Em razão da variabilidade na frequência de distribuição do ferro nos quatro segmentos, as amostras que constituem populações heterogêneas de goethita foram divididas em dois grupos. As amostras G2, G3, G6 e G9, caracterizaram-se pela dominância de goethitas de média estabilidade, dissolvidas no segundo segmento, que somadas às de baixa estabilidade, constituíram entre 70% e 90% do teor de ferro dessas populações (Figura 13 c, d). O restante do ferro refletiu a ocorrência de cristais de alta estabilidade e, exceto na G3, baixos conteúdos de cristais de muito alta estabilidade (< 12%).

Duas combinações distintas entre as características cristalinas avaliadas na goethita foram responsáveis pela predominância de cristais de média estabilidade neste grupo de amostras. Nas amostras G3 e G6, a goethita combinou valores intermediários de substituição por Al^{3+} , com amplitudes de 0,12 a 0,22 mol mol⁻¹ e de 0,14 a 0,26 mol mol⁻¹, respectivamente, para as

estimativas químicas e por DRX analisadas no decorrer das dissoluções (Tabelas 10 e 11); com valores também intermediários de DMC_{110} e, conseqüentemente, ASE (Tabela 8; Apêndice 4). Na amostra G9, a goethita apresentou uma maior substituição por Al^{3+} (entre 0,25 e 0,31 mol mol⁻¹), porém, combinada com uma elevada ASE dos cristais, contrariando a relação estabelecida na Figura 9 entre o conteúdo de alumínio na estrutura da goethita e a ASE.

No segundo grupo, as amostras G1, G4, G5, G8 e G11 foram reunidas principalmente devido seus elevados teores de ferro referentes a goethitas de alta e muito alta estabilidade (entre 36 e 65%) (Figura 13 e, f). Nestas amostras, goethitas com alta substituição por Al^{3+} (> 0,26 mol mol⁻¹) foram constatadas através da DRX já nas alíquotas padrões, onde verificou-se também a presença de goethitas com substituição intermediária (0,19 a 0,22 mol mol⁻¹) (Tabela 10). O menor conteúdo das últimas foi evidenciado pelo rápido acréscimo da estimativa química da substituição (Tabela 11), causado pela dissolução preferencial destes cristais no primeiro e segundo segmentos lineares.

Na G5, a estimativa da substituição por Al^{3+} na goethita indicou também a dissolução preferencial da hematita. Nesta amostra, a substituição na goethita estimada por DRX foi subestimada quimicamente nas etapas iniciais da dissolução (5 a 240 minutos) devido ao efeito de diluição causado pela rápida solubilização da hematita nessas etapas. Estes resultados foram confirmados através da seqüência de difratogramas obtidos ao longo das dissoluções (Apêndice 1).

Por outro lado, as características mineralógicas avaliadas após a etapa de 720 minutos de dissolução das amostras goethíticas refletiram somente a

ocorrência de goethitas com alta substituição por Al^{3+} (Tabelas 10 e 11) e alta cristalinidade em relação ao conjunto das amostras estudadas (Tabela 8; Apêndice 4). Entretanto, não foi possível estabelecer as causas da dissolução diferencial destas goethitas no terceiro e quarto segmentos e no enquadramento das mesmas em graus de alta e muito alta estabilidade, conforme a escala proposta neste estudo.

Neste estudo, a correlação entre a estimativa tradicional da substituição por Al^{3+} na goethita e a razão $G_b/(G_b+K_t)$ das amostras goethíticas (Figura 16), confirmou a freqüente associação registrada por outros autores entre a substituição e o estágio de intemperização do solo. Em adição, um grau de associação muito superior foi obtido através da correlação entre o percentual de ferro referente a goethitas de alta e muito alta estabilidade e a razão $G_b/(G_b+K_t)$ dessas amostras (Figura 17), indicando a eficiência desta metodologia na interpretação das condições pedoambientais.

Considerando ainda a influência da goethita nas propriedades químicas e físicas de solos altamente intemperizados de regiões tropicais e subtropicais, deve-se ressaltar a possível utilização desta metodologia em estudo relacionados a interesses dessa natureza. Examinando o teor de Fe_d das amostras goethíticas latossólicas (Tabela 4), três grupos de amostras com conteúdo de Fe_d semelhante foram identificados: (i) amostras G1, G2 e G11 (60 a 69 $g\ kg^{-1}$); (ii) amostras G3 e G8 (111 a 114 $g\ kg^{-1}$); e (iii) amostras G4, G6 e G9 (77 a 79 $g\ kg^{-1}$).

Entretanto, em todos os grupos acima foram reunidas populações que apresentaram padrões dissolutivos distintos (Figura 13), ou seja, populações que diferiram entre si quanto a reatividade dissolutiva dos cristais de goethita, indicando que embora semelhantes quanto ao tipo e conteúdo do óxido de

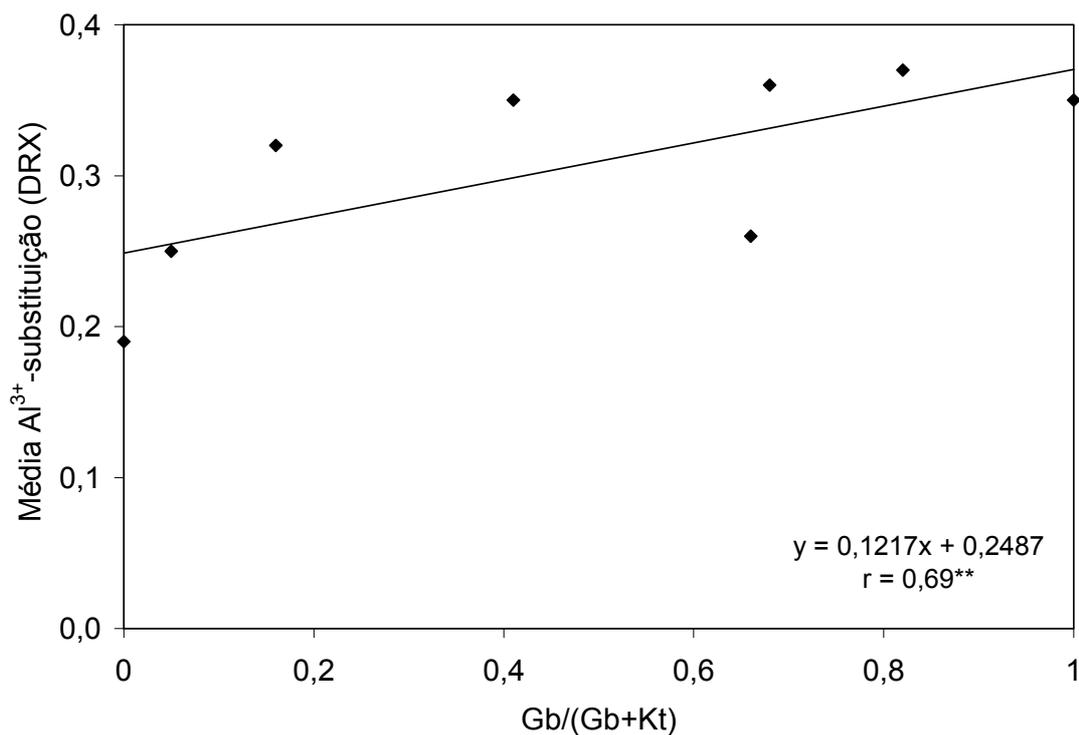


FIGURA 16- Correlação entre a estimativa tradicional da substituição por Al^{3+} em mol mol^{-1} e a razão $\text{Gb}/(\text{Gb}+\text{Kt})$ nas amostras goethíticas latossólicas. ** Coeficiente da equação significativo a 5%.

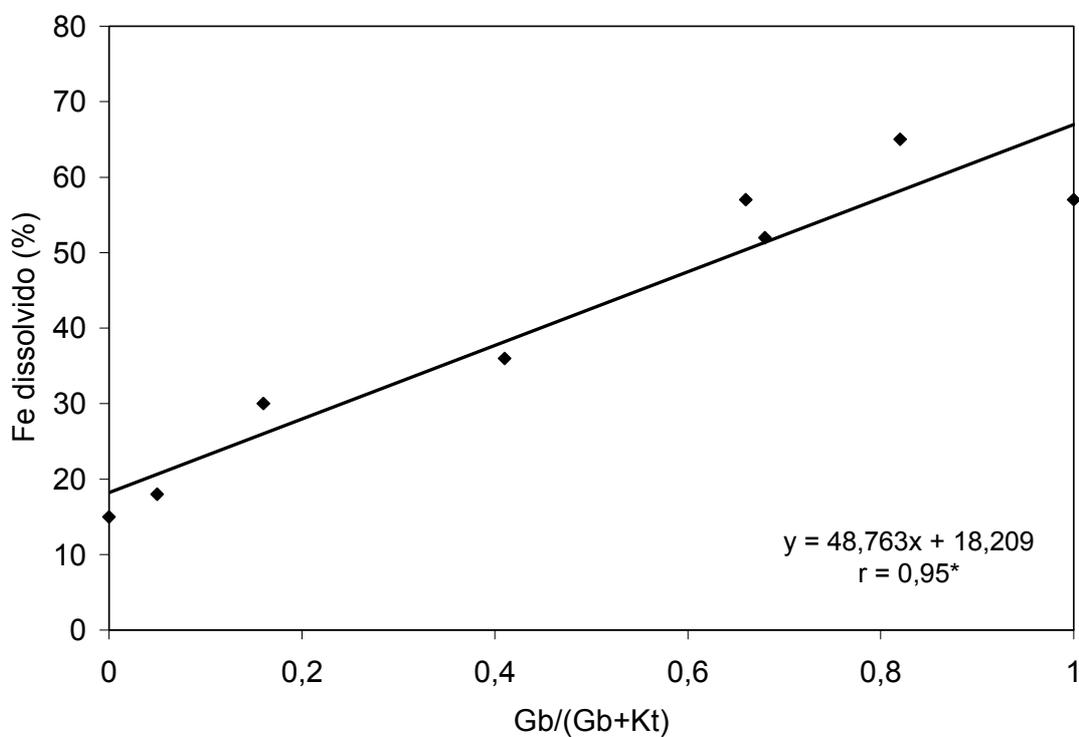


FIGURA 17- Correlação entre a percentagem de ferro relativa a goethitas de alta e muito alta estabilidade e a razão $\text{Gb}/(\text{Gb}+\text{Kt})$ nas amostras goethíticas latossólicas. * Coeficiente da equação significativo a 1%.

ferro, as amostras em cada grupo podem apresentar um comportamento químico e físico diferenciado.

Nas amostras hematíticas, também originárias de pedoambientes sujeitos a variações pedogenéticas, as populações de hematita caracterizaram-se pela homogeneidade de seus cristais, refletida pela solubilização média de 73% do ferro das amostras no primeiro segmento (Figura 13 g, h), semelhante àquela verificada nas populações de goethita não latossólicas (G7 e G10). Estes resultados estão de acordo com a pequena amplitude observada nas características da hematita tanto entre as amostras como dentro das amostras ao longo das dissoluções seletivas (Tabelas 12 e 13; Apêndice 5).

O monitoramento da dissolução através da difratometria de raios x indicou que a maghemita presente em várias amostras hematíticas dissolveu em taxas semelhantes às apresentadas pela hematita no primeiro segmento, conforme indicou o decaimento uniforme dos reflexos desses minerais nos difratogramas de raios x das amostras hematíticas (Apêndice 1).

Os teores de ferro solubilizados no segundo segmento são, provavelmente, resultado da dissolução da porção central dos cristais de hematita, cujo aumento da estabilidade pode estar relacionado a maior concentração de alumínio na zona central dos cristais, conforme indicou graficamente a relação entre a solubilização do ferro e alumínio no decorrer das dissoluções (Figura 7 b). Além disso, neste segmento devem ser considerados os teores de ferro resultantes da dissolução da goethita, presente em pequenas quantidades nestas amostras.

O fato das populações de hematita terem apresentado maior homogeneidade confirma a maior especificidade de sua formação no estado sólido a partir da ferrihidrita, ao contrário da goethita que é formada via solução

e, portanto, passível de uma maior influência do meio (Schwertmann e Taylor, 1989).

Comparativamente, as taxas de dissolução dos cristais de hematita foram inferiores às taxas estimadas para goethitas que combinaram baixa substituição por Al^{3+} e alta ASE (G7 e G10). Com relação aos demais tipos de goethitas caracterizadas neste estudo, inclusive as de baixo grau de estabilidade, os cristais de hematita demonstraram sempre estabilidade inferior (Tabela 15), confirmando resultados de outros autores (Macedo e Bryant, 1989, 1990; Jeanroy et al., 1991; Trolard et al, 1995).

3.4 CONCLUSÕES

A metodologia proposta no presente estudo indicou que populações de goethita em Latossolos constituem cristais heterogêneos quanto à substituição por Al^{3+} e à cristalinidade, fato que amplia a utilização deste mineral como indicador pedoambiental e de processos pedogenéticos. Populações de hematita em Latossolos são formadas por cristais homogêneos, da mesma forma que populações de goethita de ambientes pedogênicos jovens.

A cinética de solubilização do ferro ao longo do tempo de dissolução das amostras ofereceu condições para classificar a estabilidade da goethita à dissolução por redução em baixa, média, alta e muito alta estabilidade, e da hematita somente em baixa e média estabilidade.

A equação de primeira ordem Kabai não discriminou fases distintas de cristais em populações heterogêneas de óxidos de ferro.

Substituição por Al^{3+} e cristalinidade (DMC_{hkl} ; ASE) são indicadores eficientes de estabilidade à dissolução por redução para a goethita. Cristais que combinam baixa substituição e baixa cristalinidade possuem baixa estabilidade; cristais que combinam substituição e cristalinidade intermediária, ou alta substituição e baixa cristalinidade possuem média estabilidade; e cristais que combinam alta substituição e alta cristalinidade possuem alta ou

muito alta estabilidade, não tendo sido possível estabelecer o limite entre as referidas características que determinaram estes elevados graus de estabilidade.

A hematita apresenta menor resistência à dissolução por redução que a goethita, exceto quando a última combina baixa substituição por Al^{3+} e baixa cristalinidade; a maghemita apresenta resistência semelhante a hematita frente a dissolução redutiva; enquanto a lepidocrocita apresenta muito baixa resistência.

A concentração relativa de goethitas de alta e muito alta estabilidade nas populações possui alta associação com a proporção de gibbsita e hematita nas amostras, podendo ser utilizada como indicadora do grau de intemperização do solo.

O fracionamento e caracterização de populações heterogêneas de goethita demonstra ter potencial na melhoria do entendimento do comportamento químico e físico de solos altamente intemperizados.

4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AB`SABER, A. N. Domínios morfoclimáticos e solos do Brasil. In: ALVAREZ, V. H.; FONTES, L. E. F.; FONTES, M. P. F. (Eds.). **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa: SBCS, 1996. p.1-18.
- ALMEIDA, J. A.; MAÇANEIRO, K. C.; KLAMT, E. Mineralogia da fração argila de solos vermelhos com horizontes superficiais brunados do Planalto de Lages (SC). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.24, n.4, p.815-828, 2000.
- ANAND, R. R.; GILKES, R. J. Iron oxides in lateritic soils from Western Australia. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.38, p.607-622, 1987.
- ANJOS, L. H.; FRANZMEIER, D. P.; SCHULZE, D. G. Formation of soils with plinthite on a toposequence in Maranhão State, Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, v.64, p.257-279, 1995.
- ANTONELLO, L. L. Mineralogy of the deferrified clay fraction in B horizon of pedons of the VIIIth international soil classification workshop. In: BEINROTH, F. H.; CAMARGO, M. N.; ESWARAN, H., (Eds.) **Proceedings of the eighth International Soil Classification Workshop - Classification, Characterization and Utilization of Oxisols**. Rio de Janeiro. 1988. p.109-138.
- ARSHAD, M. A.; ARNAUD, R. J. ST.; HUANG, P.M. Dissolution of trioctahedral layer silicates by ammonium oxalate, sodium dithionite-citrate-bicarbonate, and potassium pyrophosphate. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v.52, p.19-26, 1972.
- AVERY, B. W.; BASCOMB, C. L. **Soil Survey Laboratory Methods**. Harpenden, England: Soil Survey of England and Wales, 1982. (Technical Monograph of the Soil Survey, 6)
- BARBERIS E.; MARSAN, F. A.; BOERO, V. et al. Aggregation of soil particles by iron-oxides in various size fractions of soil B-horizons. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.42, p.535-542, 1991.
- BARBOSA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; RESENDE, M. et al. Mineralogia e química de um latossolo câmbico desenvolvido de rocha pelítica do grupo bambuí, MG. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.15, p.259-266, 1991.
- BIBER, M. V.; DOS SANTOS, A. M.; STUMM, W. The coordination chemistry of weathering: IV: Inhibition of the dissolution of oxide minerals. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v.58, p.1999-2010, 1994.

- BIGARELLA, J. J.; ANDRADE, G. O. Contribution to the study of the Brazilian quaternary. Special Paper, Geology Society American, v.84, p.433-351, 1965.
- BIGHAM, J. M.; CIOLKOSZ, E. J. Soil colour. **Soil Science Society of America Special Publication**. Madison, WI: [s.n.], 1993. 159p.
- BOGNOLA, I. A. **Caracterização química, física e mineralógica de solos intermediários entre latossolos brunos e latossolos roxos**. Viçosa: UFV, 1995. 205f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1995.
- BORGGGAARD, O. K. Phase identification by selective dissolution techniques. In: STUCKI, J. W.; GOODMAN, B. A.; SCHWERTMANN, U. (Eds.). **Iron in soils and clay minerals**. Dordrecht, D. Reidel Publication: Proc. Nato Advanced Study Institute, 1988. p.82-98. (NATO 451 studies)
- BOUDELLE, M.; MULLER, J. Structural characteristics of hematite and goethite and their relationships with kaolinite in a laterite from Cameroon. A TEM study. **Bull. Minéral.**, v.111, p.149-166, 1988.
- BOUSSERRHINE, N.; GASSER, U.; JEANROY, E.; et al. Effect of aluminium substitution on ferri-reducing bacterial activity and dissolution of goethites. **Sciences de la Terre et des Planetes**, Paris, v.326, p.617-624, 1998.
- BRYANT, R. B.; MACEDO, J. Differential chemoreductive dissolution of iron oxides in a Brazilian oxisol. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.54, p.819-821, 1990.
- CAMARGO, M. N.; KIMBLE, J. M.; BEINROTH, F. H. Eighth International Soil Classification Workshop. 1986, Rio de Janeiro: EMBRAPA/SMSS, 1988. 285p.
- CAMPBELL, A. S.; SCHWERTMANN, U. Iron oxide mineralogy of placic horizons. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.35, p.569-582, 1984.
- CARMO, D. N.; CURI, N.; RESENDE, M. Caracterização de Latossolos da região do Alto Paranaíba (MG). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.8, p.235-240, 1984.
- CARVALHO JÚNIOR, I. A. **Influência da mineralogia e da matéria orgânica na agregação, cor e radiometria de solos altamente intemperizados de Minas Gerais**. Viçosa: UFV, 2000. 184f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2000.
- CHAGAS, C. D.; CURI, N.; DUARTE, M. N.; et al. Orientation of layers of poor metapelitic rocks on genesis of Latosols (Oxisols) under cerrado vegetation. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.32, p.539-548, 1997.
- COFFIN, D. E. A method for the determination of free iron in soils and clays. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v.43, p.9-17, 1963.
- CORNELL, R. M.; GIOVANOLI, R. Acid dissolution of hematites of different morphologies. **Clay Minerals**, London, v.28, p.223-232, 1993.
- CORNELL, R. M.; POSNER A. M.; QUIRK J. P. Crystal morphology and the dissolution of goethite. **Journal Inorg. Nucl. Chem.**, Oxford, v.36, p.1937-1946, 1974.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. (Eds.) **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses**. New York, VCH Publishers, 1996. 573p.
- CORRÊA, G. F. **Modelo de evolução e mineralogia da fração argila de solos do Planalto de Viçosa, MG**. Viçosa: UFV, 1984. 87f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1984.

- CURI, N. **Lithosequence and toposequence of oxisols from Goiás and Minas Gerais State, Brazil**. West Lafayette: Purdue University, 1983. 158f. Tese (Doutorado). Purdue University, West Lafayette, 1983.
- CURI, N.; FRANZMEIER, D. P. Toposequence of oxisols from the central plateau of Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.48, p.341-346, 1984.
- DIAKONOV, I.; KHODAKOVSKY, I.; SCHOTT, J. et al. Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides. I. Surface and bulk thermodynamic properties of goethite (α -FeOOH) up to 500 K. **European Journal Mineralogy**, Stuttgart, v.6, p.967-983, 1994.
- DICK, D. P. **Caracterização de óxidos de ferro e adsorção de fósforo na fração argila de horizontes B latossólicos**. Porto Alegre: UFRGS, 1986. 196f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1986.
- DICK, D. P.; SCHWERTMANN, U. Microaggregates from oxisols and inceptisols: dispersion through selective dissolutions and physicochemical treatments. **Geoderma**, Amsterdam, v.74, p.49-63, 1996.
- EGGLETON, R. A. The application of micro-beam methods to iron minerals in soils. In: STUCKI, J. W.; GOODMAN, B. A.; SCHWERTMANN, U. (Eds.). **Iron in soils and clay minerals**. Dordrecht: Proc. Nato Advanced Study Institute, 1988. p.165-201. (NATO 451 studies)
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. rev. Atualiz. Rio de Janeiro, 1997. 212p. il. (EMBRAPA/CNPS-RJ. Documentos, 1).
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, 1999. 412p. il. (EMBRAPA/CNPS-RJ. Documentos, 5).
- FAO. **Soil map of the world revised legend**. Rome: FAO/Unesco, 1990. 119p. (World Soil Resources, 60)
- FEY, M. V.; DIXON, J. B. Rapid estimation of iron oxides in soils and clays by spectrophotometric analysis. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.47, p.1261-1263, 1983.
- FINE, P.; SINGER, M. J. Contribution of ferrimagnetic minerals to oxalate- and dithionite- extractable iron. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.53, p.191-196, 1989.
- FISCHER, W. R.; SCHWERTMANN, U. The formation of hematite from amorphous iron (III)-hydroxide. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v.23, p.33-37, 1975.
- FITZPATRICK, R. W.; SCHWERTMANN, U. Al-substituted goethite - an indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. **Geoderma**, Amsterdam, v.27, p.335-47, 1982.
- FOLLETT, E. A. C.; McHARDY, W. J.; MITCHELL, B. D. et al. Chemical dissolution techniques in the study of soil clays: Parte II. **Clay Minerals**, London, v.6, p.35-43, 1965.
- FONTES, M. P. F.; BOWEN, L.H.; WEED, S. B. Iron oxides in selected Brazilian oxisols: I. Mössbauer studies. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.55, p.1150-1155, 1991.
- FONTES, M. P. F.; WEED, S. B. Iron oxides in selected Brazilian oxisols: I. Mineralogy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.55, p.1143-49, 1991.

- GUALBERTO, V.; RESENDE, M.; CURI, N. Química e mineralogia de latossolos com altos teores de ferro da Amazônia e do Planalto Central. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.11, p.245-252, 1987.
- HOLMGREN, G. G. S. A rapid citrat-dithionite extractable iron procedure. **Soil Science Society of America Proceeding**, Madison, v.31, p.210-211, 1967.
- INDA JUNIOR, A. V.; KÄMPF, N. **Dissolução preferencial de goethita e hematita do solo por redução**. In: XXVI CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, Brasília, 1999. (CD-ROM).
- JEANROY, E.; RAJOT, J. L.; PILLON, P. et al. Differential dissolution of hematite and goethite in dithionite and its implication on soil yellowing. **Geoderma**, Amsterdam, v.50, p.79-94, 1991.
- KABAI, J. Determination of specific activation energies of metal oxides and metal oxide hydrates by measurement of the rate of dissolution. **Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae**, Budapest, v.78, p.57-73, 1973.
- KÄMPF, N. **Die Eisenoxidmineralogie einer Klimasequenz von Böden aus Eruptiva in Rio Grande do Sul, Brasilien**. Freising: Technische Universität München, 1981. 271f. Tese (Doutorado) - Technische Universität München, Freising, 1981.
- KÄMPF, N. RESENDE, M.; CURI, N. Iron oxides in brazilian oxisols. In: BEINROTH, F. H.; CAMARGO, M. N.; ESWARAN, H., (Eds.) **Proceedings of the eighth International Soil Classification Workshop - Classification, Characterization and Utilization of Oxisols**. Rio de Janeiro. 1988. p.71-77.
- KÄMPF, N. X-ray diffraction of iron oxides of selected samples from the VIIIth international soil classification workshop pedons. In: BEINROTH, F. H.; CAMARGO, M. N.; ESWARAN, H., (Eds.) **Proceedings of the eighth International Soil Classification Workshop - Classification, Characterization and Utilization of Oxisols**. Rio de Janeiro. 1988. p.139-144.
- KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R. **Tópicos em ciência do solo**, Viçosa, v.1, 2000, p.107-138.
- KÄMPF, N.; DICK, D. P. Óxidos de ferro em cambissolos brunos do Rio Grande do Sul e Sul de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.8, p.183-188, 1984.
- KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Avaliação da estimativa de substituição de Fe por Al em hematitas de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.22, p.209-213, 1998.
- KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Goethitas na interface solo-rocha em amostras do Rio Grande do Sul e Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.19, p.359-366, 1995.
- KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequence in Southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. **Geoderma**, Amsterdam, v.29, p.27-39, 1983.
- KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. The 5 M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soil. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v.30, p.401-408, 1982.

- KER, J. C. **Mineralogia, sorção e dessorção de fosfato, magnetização e elementos traços de latossolos do Brasil**. Viçosa: UFV, 1995. 181f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1995.
- KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. New York: J. Wiley and Sons, 1974. 966p.
- LEPSCH, I. F.; BUOL, S. W. Oxisol-landscape relationships in Brazil. In: BEINROTH, F. H.; CAMARGO, M. N.; ESWARAN, H., (Eds.) **Proceedings of the eighth International Soil Classification Workshop - Classification, Characterization and Utilization of Oxisols**. Rio de Janeiro. 1988. p.174-189.
- LICHTE, M. Stonelines as a definite cyclic feature in southeast Brazil: A geomorphological and pedological case study. **Pedologie**, v.40, p.101-109.
- LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New York: Wiley-Interscience, 1979. 449p.
- LOEPPERT, R. H.; INSKEEP, W. P. 1996. Iron. In. **Methods of Soil Analysis**. Part. 3. Chemical Methods. American Society of Agronomy, inc. Madison: ASA, 1996. p. 639-664. (SSSA Book Series, 5)
- LOVELAND, P. J. The assay for iron in soils and clay minerals. In: STUCKI, J. W.; GOODMAN, B. A.; SCHWERTMANN, U. (Eds.). **Iron in soils and clay minerals**. Dordrecht: Proc. Nato Advanced Study Institute, 1988. p.99-140. (NATO 451 studies).
- MACEDO, J.; BRYANT, R. B. Morphology, mineralogy, and genesis of a hydrosequence of oxisols in Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.51, p.690-698, 1987.
- MACEDO, J.; BRYANT, R. B. Preferential microbial reduction of hematite over goethite in a brazilian oxisol. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.53, p.1114-1118, 1989.
- MACKENZIE, R. C. 1954. Free iron oxid removal from soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.5, p.167-172, 1954.
- MARQUES Jr, J. **Litocronocromossequência de solos da região de Lavras, MG**. Lavras: ESAL, 1988. 78f. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras, 1988.
- McKEAGUE, J. A.; DAY, J. H. Dithionite- and oxalate- extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v.46, p.13-22, 1966.
- McKEAGUE, J. A.; BRYDON, J. E.; MILES, N. M. Differentiation of forms of extractable iron and aluminum in soils. **Soil Science Society of America Proceeding**, Madison, v.35, p.33-38, 1971.
- MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Proceedings Clays & Clay Mineral Conference**, London, v.7, 1960, p.317-327.
- MELO, M. E. C. M.; JOHAS, R. A. L.; DURIEZ, M. A. M. et al. Teores de ferro na fração terra fina e na argila por ataques sulfúrico e triácido e extração pelo DCB. In: **Investigações coligadas em variedades selecionadas de latossolos**. III Reunião de Classificação, Correlação de Solos e Interpretação da Aptidão Agrícola. SNLCS/EMBRAPA, Rio de Janeiro, 1984.

- MESQUITA FILHO, M. V.; TORRENT, J. Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosequence of soils from the cerrado region (Brazil). **Geoderma**, Amsterdam, v.58, p.107-123, 1993.
- MITCHELL, B. D.; SMITH, B. F. L.; DE ENDREY, A S. The effect of buffered sodium dithionite solution and ultrasonic agitation on soil clays. **Israel Journal of Chemistry**, Jerusalem, v.9, p.45-52, 1971.
- MOTTA, P. E. F. **Fósforo em latossolos com diferentes mineralogias, cultivados e não cultivados: Fracionamento, sorção e disponibilidade para soja e braquiária com e sem micorriza**. Lavras: UFLA, 1999, 157f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1999.
- MOTTA, P. E. F. **Retenção de água, distribuição e caracterização de óxidos de ferro e regime de umidade de solos de uma catena no município de Uberaba, Minas Gerais**. Porto Alegre: UFRGS, 1988, 127f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1988.
- 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. **Zeitschrift Fur Pflanzenernährung Und Bodenkunde**, Weinheim, v.155, p.385-390, 1992.
- MUGGLER, C. C. **Polygenetic oxisols on tertiary surfaces, Minas Gerais, Brazil**. Wageningen: Wageningen Agricultural University, 1998. 186f. PhD thesis. Wageningen University, 1998.
- MURAD, E. Properties and behaviour of iron oxides as determined by mössbauer spectroscopy. In: STUCKI, J. W.; GOODMAN, B. A.; SCHWERTMANN, U. (Eds.). **Iron in soils and clay minerals**. Dordrecht: Proc. Nato Advanced Study Institute, 1988. p.309-350. (NATO 451 studies)
- NORRISH, K.; TAYLOR, R. M. The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.12, p.294-306, 1961.
- NUNES, W. A. G. A. **Caracterização física, química, mineralógica, micromorfológica e espectral de alguns solos da zona da mata mineira**. Viçosa: UFV, 1999. 135f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1999.
- OLIVEIRA, J. B.; PRADO, H. **Levantamento semidetalhado da folha de Guaira, SP**. [S.l.: s.n.], 1995. Mapa 1:100.000.
- OLSON, R. V. Iron. In: BLACK, C. A. **Methods of soil analysis**. Am. Soc. Agronomy, Madison: ASA, 1965. v.2, p.936-973.
- PALMIERI, F. **A study of a climosequence of soils derived from volcanic rock parent material in Santa Catarina and Rio Grande do Sul States, Brazil**. West Lafayette: Purdue University, 1986. 259f. PhD thesis. Purdue University, 1986.
- PARFITT, R. L.; CHILDS, C. W. Estimation of forms of Fe and Al: A review, and analysis of contrasting soils by dissolution and moessbauer methods. **Australian Journal of Soil Research**, Collingwood, v.26, p.121-144, 1988.
- PETERSCHMITT, E.; FRITSCH, E.; RAJOT, J. L. et al. Yellowing, bleaching and ferritisation processes in soil mantle of the Western Ghâts, South India. **Geoderma**, Amsterdam, v.74, p.235-253, 1996.

- PHILIPS analytical x-ray almelo. automatic powder diffraction, version 3.6g. [S.I.]: Philips Eletronics, 1995.
- POSTMA, D. The reactivity of iron oxides in sediments: A kinetc approach. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v.57, p.5027-5034, 1993.
- RESENDE, M. **Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of the Central Plateau of Brazil**. West Lafayette: Purdue University, 1976. 237f. PhD thesis. Purdue University, 1976.
- RUAN, H. D.; GILKES, R. J. Acid dissolution of synthetic aluminous goethite before and after transformation to hematite by heating. **Clay Minerals**, London, v.30, p.55-65, 1995.
- SANTANA, D. P. **Soil formation in a toposequence of oxisols from Patos de Minas region, Minas Gerais State, Brazil**. West Lafayette: Purdue University, 1984. 129f. PhD thesis. Purdue University, 1984.
- SCHULZE, D. G. Identification of soil iron oxides minerals by differential X-ray diffraction. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.45, p.437-440, 1981.
- 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 and Clay Minerals**, Boudier, v.32, p.36-44, 1984.
- SCHULZE, D. G; SCHWERTMANN, U. The influence of aluminium on iron oxides: X. Properties of Al-substituted goethites. **Clay Minerals**, London, v.19, p.521-539, 1984.
- SCHWERTMANN, U. Differenzierung der eisenoxide des bodens durch extraktion mit ammoniumoxalat-lösung. **Zeitschrift Fur Pflanzenernährung Und Bodenkunde**, Weinheim, v.105, p.194-202, 1964.
- SCHWERTMANN, U. Inhibitory effect of soil organic matter on the crystallization of amorphous ferric hydroxide. **Nature**, London, v.212, p.645-646, 1966.
- SCHWERTMANN, U. Ocorrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. In: STUCKI, J. W.; GOODMAN, B. A.; SCHWERTMANN, U. (Eds.). **Iron in soils and clay minerals**. Dordrecht: Proc. Nato Advanced Study Institute, 1988b. p.267-308. (NATO 451 studies)
- SCHWERTMANN, U. Solubility and dissolution of iron oxides. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.130, p.1-25, 1991.
- SCHWERTMANN, U. Some properties of soil and synthetic iron oxides. In: STUCKI, J. W.; GOODMAN, B. A.; SCHWERTMANN, U. (Eds.). **Iron in soils and clay minerals**. Dordrecht: Proc. Nato Advanced Study Institute, 1988a. p.203-250. (NATO 451 studies)
- SCHWERTMANN, U. The influence of aluminium on iron oxides: IX. Dissolution of Al-goethites in 6M HCl. **Clays Minerals**, London, v.19, p.9-19, 1984.
- SCHWERTMANN, U.; CAMBIER, P.; MURAD, E. Properties of goethites of varying crystallinity. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v.33, p.369-378, 1985.
- SCHWERTMANN, U.; CARLSON, L. Aluminum influence on iron oxides: XVII. Unit-cell parameters and aluminum substitution of natural goethites. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.58, p.256-261, 1994.

- SCHWERTMANN, U.; FECHTER, H. The influence of aluminum on iron oxides. XVII. Unit-cell parameters and aluminum substitution of natural goethites. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.48, p.1462-1463, 1984.
- SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R. W.; TAYLOR, R. M. et al. The influence of aluminum on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al-substituted hematites. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v.27, p.105-112, 1979.
- SCHWERTMANN, U.; GASSER, U.; STICHER, H. Chromium-for-iron substitution in syntetic goethites. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v.53, p.1293-1297, 1989.
- SCHWERTMANN, U.; KÄMPF, N. Óxidos de ferro jovens em ambientes pedogenéticos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.7, p.251-55, 1983.
- SCHWERTMANN, U.; KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of southern and central Brazil. **Soil Science**, Baltimore, v.139, p.344-350, 1985.
- SCHWERTMANN, U.; KLAMT, E.; KÄMPF, N.; et al. Observações pedogenéticas em solos do Brasil. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.8, n 2, p.39-43, 1982.
- SCHWERTMANN, U.; LATHAM, M. Properties of iron oxides in New Caledonian oxisols. **Geoderma**, Amsterdam, v.39, p.105-123, 1986.
- SCHWERTMANN, U.; SCHULZE, D. G.; MURAD, E. Identification of ferrihydrite in soils by dissolution kinetics, differential x-ray diffraction and mössbauer spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.46, p.869-875, 1982.
- SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M. 1977. Iron Oxides. In: DIXON, J. B.; WEED, S.B., (Eds.) **Minerals in Soil Environments**. Madison: Soil Science Society of America, 1977. p. 145-180.
- SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M. 1989. Iron Oxides. In: DIXON, J. B.; WEED, S.B., (Eds.) **Minerals in Soil Environments**. 2.ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 379-438.
- SIDHU, P. S.; GILKES, R. J.; CORNELL, R. M. et al. Dissolution of iron oxides and oxyhydroxides in hydrochloric and perchloric acids. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v.29, p.269-276, 1981.
- SINGER, A.; SCHWERTMANN, U.; FRIEDL, J. Iron oxide mineralogy of Terre Rosse and Rendzinas in relation to their moisture and temperature regimes. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.49, p.385-395, 1998.
- SINGH, B.; GILKES, R. J. Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of south-western Australia. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.43, p.77-98, 1992.
- SMECK, N. E.; TORRENT, J.; BARRON, J. Genesis and native phosphorus distribution in some palexeralfs of southern Spain. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.58, p.1718-1723, 1994.
- SOIL SURVEY STAFF. **Keys to soil taxonomy**. 8 ed. Washington, 1998. 326p.
- STIERS, W.; SCHWERTMANN, U. Evidence for manganese substitution in syntetic goethite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v.49, p.1909-1911, 1985.

- STUMM, W.; FURRER, G. The dissolution of oxides and aluminum silicates: Examples of surface-coordination-controlled kinetics. In: STUMM, W. (ed.). **Aquic surface chemistry**. New York: J. Wiley and Sons, 1987. p.197-219.
- THOMAS, M. F. **Geomorphology in the tropics**. Chichester: Wiley, 1994. 460p.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; BARRON, V. The reductive dissolution of synthetic goethite and hematite in dithionite. **Clay Minerals**, London, v.22, p.329-337, 1987.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; SCHULZE, D. G. Iron oxide mineralogy of some soils of two river terrace sequences in Spain. **Geoderma**, Amsterdam, v.23, p.191-208, 1980.
- TROLARD, F.; BOURRIE, G.; JEANROY, E.; et al. Trace metals in natural iron oxides laterites: A study using selective kinetic extraction. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v.7, p.1285-1297, 1995.
- TROLARD, F.; TARDY, F. The stabilities of gibbsite, boehmite, aluminous goethites and aluminous hematites in bauxites, ferricretes, and laterites as a function of water activity, temperature, and particle size. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v.51, p.945-957, 1987.
- UNITED STATES. Department of Agriculture. **Soil survey laboratory methods and procedures for collecting soil samples**. Washington, D.C.: Soil Conservation Service, 1984. (Soil Survey Investigation Report, 1)
- WALKER, A. L. The effects of magnetite on oxalate- and dithionite-extractable iron. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.47, p.1022-1026, 1983.
- WELLS, M. A.; GILKES, R. J.; FITZPATRICK, R.W. Properties and acid dissolution of metal-substituted hematites. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v.49, p.60-72, 2001.
- ZEESE, R.; SCHWERTMANN, U.; TIETZ, G. F. et al. Mineralogy and stratigraphy of 3 deep lateritic profiles of the jos plateau (Central Nigeria). **Catena**, Amsterdam, v.21, p.195-214, 1994.
- ZHANG, Y.; KALLAY, N.; MATIJEVIC, E. Interactions of metals hydrous with chelating agents. VII: Hematite-oxalic and citric acid systems. **Langmuir**, v.1, p.201-206, 1985.