

SEÇÃO V - GÊNESE, MORFOLOGIA E CLASSIFICAÇÃO DO SOLO

MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA DE SOLOS VERMELHOS COM HORIZONTES SUPERFICIAIS BRUNADOS DO PLANALTO DE LAGES (SC)⁽¹⁾

J. A. ALMEIDA⁽²⁾, K. C. MAÇANEIRO⁽³⁾ & E. KLAMT⁽⁴⁾

RESUMO

Em regiões de altitudes elevadas do sul do Brasil, predominam perfis de solos com coloração bruna ou bruno-amarelada, em consequência do clima frio e úmido, que favorece a formação e, ou, persistência de óxidos de ferro na forma de goethita, causando o amarelecimento completo dos solos. Entretanto, em alguns locais, constata-se perfis de solos com horizontes superficiais brunados, mas que, em profundidade, apresentam cores avermelhadas, o que parece constituir relíquia de clima pretérito mais seco e quente que o atual. O presente trabalho objetivou estudar a gênese das feições citadas, por meio da avaliação das características estruturais dos óxidos de ferro goethita e hematita nos horizontes brunados e vermelhos. Para tanto, foram descritos e amostrados no Planalto de Lages dois perfis de Nitossolos Vermelhos (Podzólicos Vermelho-Escuros), com horizontes superficiais brunados. Além da caracterização analítica usual, avaliaram-se, através de difratometria de raios X, as características estruturais dos óxidos de ferro de horizontes dos perfis, bem como em crosta laterítica, pedotúbulos e nódulos de gibbsita. Diferenças no padrão da goethita entre os horizontes brunados e vermelhos, bem como similaridade no padrão da hematita ao longo dos perfis, evidenciam que a hematita e, possivelmente, parte da população de goethita com menor substituição de ferro por alumínio tenham sido preferencialmente dissolvidas nos horizontes superficiais. O amarelecimento superficial parece ter sido resultante da persistência da população de goethitas com maior substituição de ferro por alumínio e da neoformação de goethitas, cujas características de maior substituição isomórfica de ferro por alumínio indicam terem sido formadas em condições ambientais diferentes das que prevaleceram na formação dos horizontes subsuperficiais vermelhos.

Termos de indexação: amarelecimento, goethita, hematita, mudanças climáticas.

⁽¹⁾ Recebido para publicação em setembro de 1999 e aprovado em julho de 2000.

⁽²⁾ Professor do Departamento de Solos do Centro de Ciências Agroveterinárias, Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC. Caixa Postal 281, CEP 88520-000 Lages (SC). Bolsista do CNPq. Email a2jaa@cav.udesc.br.

⁽³⁾ Engenheira-Agrônoma. Bolsista de Iniciação Científica do CNPq.

⁽⁴⁾ Professor do Departamento de Solos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. CEP 90001-970 Porto Alegre (RS). Bolsista do CNPq.

SUMMARY: *CLAY MINERALOGY OF HIGH ALTITUDE RED SOILS WITH BROWN OR YELLOWISH BROWN SURFACE HORIZONS*

Soils with brown or yellowish brown hues are dominant in the high altitude areas of southern Brazil. This feature is a consequence of the cool weather and high humidity conditions, which contribute for the formation of goethite and complete soil xantization. However, in some sites, soils present brown and yellowish brown hues in surface and transitional horizons, yet preserving red colors in subsurface horizons what may represent a relic of a drier and hotter climate condition from the past. In this work, structural characteristics of the iron oxides goethite and hematite were determined in reddish and brown/yellowish brown horizons to help understand the genesis of these soil features. Two profiles of Red Nitosols (Dark Red Podzolic soils) with brown/yellowish brown surface horizon were described and sampled in the Planalto de Lages, Santa Catarina, Brazil. Morphological, physical and chemical methods were employed to characterize these profiles. X-ray diffraction analysis was used for the iron oxide identification from soil horizons, laterite crust, pedotubules, and gibbsite nodules. Structural parameters of goethite in the brown/yellowish brown horizons were different from those in the red subsurface horizons, mainly with respect to isomorphic replacement of iron by aluminum which was higher in the former; hematite showed similar characteristics in all horizons. These differences and similarities, respectively, suggest that hematite and possibly part of the goethite with less substitution of iron for aluminum substitution were preferentially dissolved in the surface horizons. Thus, surface horizon xantization may be a result from residual accumulation of goethite population with high replacement of iron by aluminum, and from new goethite formed by iron reprecipitation in the present environmental conditions.

Index terms: soil yellowishing, goethite, hematite, climatic changes.

INTRODUÇÃO

Na região sob domínio de rochas pelíticas permianas do Planalto de Lages, em altitudes entre 800 e 900 m, predominam Cambissolos com cores brunadas ou bruno-amareladas. Tal coloração é consequência do clima frio e úmido, associado aos altos níveis de matéria orgânica nesses solos, que favorecem a formação e, ou, persistência de óxidos de ferro na forma de goethita, promovendo o amarelecimento dos solos (Schwertmann & Taylor, 1989). Apesar disso, solos mais vermelhos, profundos, são ocasionalmente constatados nessa região, geralmente ocupando superfícies geomórficas residuais. Tais solos apresentam horizontes superficiais bruno-acinzentado-escuros, com os horizontes transicionais e topo do B de cor brunada ou bruno-amarelada e predomínio de cores vermelhas em profundidade.

Tal contraste de cor também é constatado em muitos Latossolos Brunos do sul do Brasil (Fasolo, 1978; Potter & Kämpf, 1981), que apresentam a porção inferior do perfil (BC ou C) mais avermelhada, sendo essa feição atribuída por alguns autores a mudanças climáticas ocorridas em época pretérita (Potter & Kämpf, 1981).

Com base no modelo proposto por Schwertmann (1971), Potter & Kämpf (1981) mostraram que a mudança para um clima atual mais frio e úmido

promoveu a goethização da hematita nesses solos, causando o amarelecimento superficial. A hipótese mais aceita, atualmente, é de que ocorreria um processo de dissolução seletiva da hematita nos horizontes superficiais, considerando o maior acúmulo de matéria orgânica e retenção de água (Schwertmann, 1988), fatores que poderiam favorecer a reprecipitação do ferro na forma de goethita.

Estudos “*in vitro*”, realizados por Jeanroy et al. (1991), demonstraram que, além da hematita, a população de goethitas com baixo teor de Al estrutural pode sofrer dissolução reduativa. Estudos realizados em condições naturais por Macedo & Bryant (1987) em Latossolos do Brasil Central evidenciaram que o amarelecimento da porção superior de um Latossolo Vermelho-Amarelo foi resultante da dissolução preferencial da hematita, favorecida pelo excesso sazonal de água. Em trabalho subsequente, esses autores demonstraram ser essa dissolução possível por redução microbiológica (Macedo & Bryant, 1989).

Embora a identificação dos óxidos de ferro nesses perfis seja coerente com a variação da cor em profundidade, os mecanismos responsáveis pelas transformações desses óxidos não estão suficientemente esclarecidos. O amarelecimento poderia ocorrer pela persistência da goethita residual originalmente presente em associação com a hematita ou pela

reprecipitação do ferro dissolvido da hematita como goethita "in situ". Ambas as situações têm sido constatadas em condições naturais, conforme foi verificado por Fey (1983). No primeiro caso, a remoção do ferro dissolvido da hematita deveria causar um empobrecimento de ferro nos horizontes mais superficiais. No segundo caso, não deveria causar modificações substanciais nos seus teores ao longo do perfil. Desse modo, o monitoramento dos teores e a identificação das características estruturais dos óxidos de ferro ao longo do perfil podem auxiliar no entendimento das transformações ocorridas.

Trabalhos realizados por Fitzpatrick & Schwertmann (1982) e Schwertmann & Kampf (1985) têm demonstrado que goethita e hematita de solos podem apresentar graus variáveis de substituição isomórfica de ferro por alumínio. Goethitas sintéticas podem apresentar até 33% de substituição, enquanto hematitas podem apresentar 16% de substituição (Schwertmann & Taylor, 1989). A dimensão média dos cristalitos, a superfície específica e a cristalinidade dos óxidos de ferro também podem ser diferentes nos horizontes de um mesmo solo, ou entre esses e outros materiais presentes na forma de concreções, nódulos, crostas férricas e pedotúbulos, por exemplo, resultado de ações diferenciadas dos processos pedogenéticos durante o desenvolvimento do solo.

Assim, considerando que as condições prevalecentes durante a evolução pedogenética pretérita dos solos são diferentes das atuais, diferenças no grau de substituição isomórfica, bem como outras variações nas características mineralógicas dos óxidos de ferro ao longo do perfil poderão constituir evidências de mudanças no ambiente ao longo da evolução dos solos.

No presente trabalho, procurou-se avaliar as possíveis causas do amarelecimento dos horizontes superficiais em dois perfis de solos vermelhos do Planalto de Lages, por meio da identificação de variações nas características estruturais dos óxidos de ferro em horizontes dos solos, crostas férricas, nódulos e pedotúbulos neles presentes.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram descritos e amostrados dois perfis de solos vermelhos nos municípios catarinenses de Otacílio Costa (P1) e Bom Retiro (P2), localizados na unidade geomorfológica Planalto de Lages (Atlas..., 1986), segundo o Manual de Descrição e Coleta do Solo no Campo (Lemos & Santos, 1996). A localização dos sítios de amostragem é mostrada na figura 1. Ambos situam-se em posição de interflúvio, representando possivelmente testemunhos do nível mais elevado da paisagem regional. Essa, atualmente, apresenta-se bastante dissecada, com predomínio de solos

brunos e bruno-amarelados, mais rasos do que os estudados, particularmente os da classe Cambissolo.

O substrato geológico sobre o qual estão assentados os dois perfis é composto de siltitos da Formação Rio do Rasto (Atlas..., 1986), sendo eles influenciados por cobertura de material detrítico, de natureza argilosa, fato evidenciado pela presença de linhas de pedras e de concreções férricas no perfil P1. No perfil P2, as evidências desse processo não são conclusivas a esse respeito, embora a grande profundidade dos perfis, a presença de nódulos de material gibbsítico e de crosta laterítica acima dos siltitos atestem a presença de material de origem diferenciado.

O clima da região é do tipo Mesotérmico Úmido (Cfb, segundo a classificação de Köppen), com verões brandos, sendo as médias anuais de chuva e temperatura de 1.500 mm e 16°C, respectivamente (Atlas..., 1986).

No perfil de Bom Retiro (P2), o regolito é muito espesso, alcançando mais de cinco metros. A cerca de 3,5 m da superfície, ocorre crosta de laterita

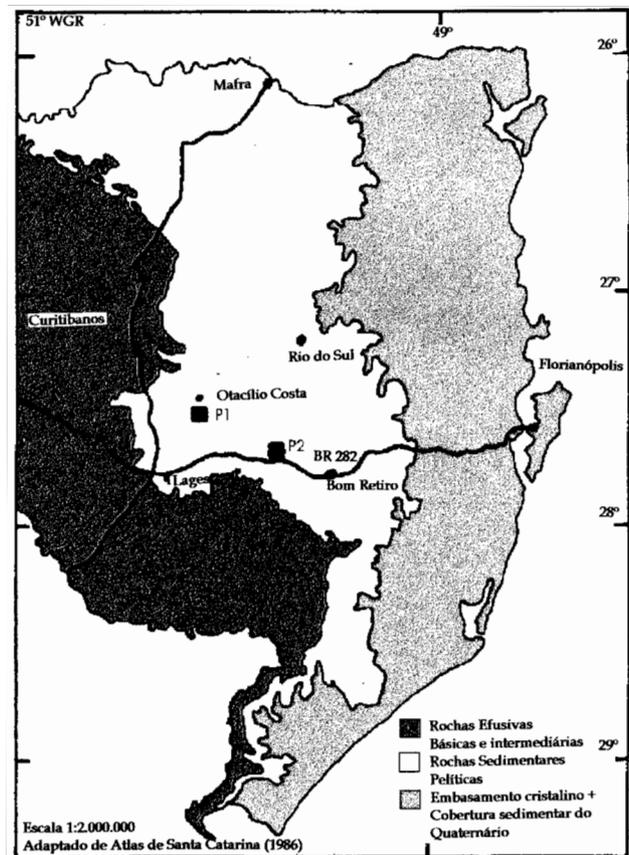


Figura 1. Mapa de localização dos sítios de amostragem dos perfis de Nitossolos Vermelhos (Podzólicos Vermelho-Escuros) estudados (P1 e P2).

contínua, bem como intensa quantidade de paleocanais de raízes ferrificadas (pedotúbulos) nas imediações. Em Otacílio Costa (P1), o perfil de alteração é inferior a quatro metros, não havendo a presença de crosta laterítica, mas é constatada a presença esparsa de concreções férricas disseminadas no perfil. Em ambos os perfis, particularmente no horizonte BC, ocorrem nódulos brandos de material argiloso e poroso de cor ligeiramente ocre, os quais foram coletados para caracterização específica. A presença desses nódulos é muito mais expressiva no horizonte BC do perfil P2.

As amostras de solo de cada horizonte foram secas ao ar, destorroadas, peneiradas e moídas, retendo-se a fração com diâmetro inferior a 2,0 mm para as análises químicas, físicas e mineralógicas. A fração areia total foi determinada por tamisamento, a argila total e dispersa em água por densimetria, com base no método de Boyoucus, e o silte por diferença, segundo EMBRAPA (1979). Nos horizontes A e AB dos perfis, foi realizado pré-tratamento com água oxigenada para remoção da matéria orgânica (EMBRAPA, 1979).

A fração argila foi separada do silte por procedimentos de dispersão com NaOH 1 mol L⁻¹, com base na lei de Stokes, segundo procedimento descrito por Jackson (1965), sendo, posteriormente, floculada pela adição de HCl 1 mol L⁻¹. O excesso de sais das frações silte e argila foi removido com sucessivas lavagens com álcool etílico 50%.

Na fração terra fina seca ao ar (TFSA), foram procedidas análises do pH, teores de Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Al³⁺, H + Al e carbono orgânico, e calculados os valores de S, CTC, V e m (EMBRAPA, 1979), com a finalidade de caracterização analítica dos perfis. O teor de ferro na forma de óxidos "livres" foi obtido por extração com solução de ditionito-citrato-bicarbonato (Fe_d), segundo Mehra & Jackson (1960). As formas de baixa cristalinidade dos óxidos de ferro (Fe_o) e de alumínio (Al_o) foram extraídas com solução de oxalato de amônio, segundo Schwertmann (1964).

As análises mineralógicas foram feitas por difratometria de raios X (DRX), utilizando-se um difratômetro PHILIPS, dotado de monocromador de grafite e goniômetro vertical. A fonte de radiação utilizada foi a de Cu K_α.

A fração argila total dos horizontes A, B e C de cada um dos perfis foi analisada por DRX em lâminas de argila orientada. Os difratogramas foram obtidos em amostras tratadas com magnésio, magnésio + glicerol 6% e potássio a 25, 100, 350 e 550°C. A identificação dos minerais foi feita segundo os critérios de Brown & Brindley (1980) e Whittig & Allardice (1986).

O núcleo da crosta laterítica (nl), os pedotúbulos (pt), bem como os nódulos brandos (nd), foram segregados e moídos para análises separadas por DRX, na forma de pó, sem pré-tratamentos.

Nas amostras da fração argila e nos nódulos brandos, efetuaram-se pré-tratamentos com NaOH 5M a quente (Kampf & Schwertmann, 1982), visando à concentração dos óxidos de ferro para análise por DRX. As amostras, após lavagem e remoção da sodalita, foram secas a 60°C, moídas e armazenadas para análise.

As amostras com o concentrado dos óxidos de ferro, na forma de pó, foram analisadas quanto à dimensão média dos cristalitos -DMC-, superfície específica e substituição isomórfica de ferro por alumínio, utilizando recursos do software APD (Philips Analytical X-ray Almelo, 1995), que comanda o difratômetro. Na avaliação global dos componentes minerais presentes, foram feitas análises no intervalo de 18 a 40° 2θ, em modo "step", com passos de 0,02° 2θ e contagens de três segundos por passo; na análise mais detalhada dos reflexos principais da hematita e da goethita, as leituras foram feitas nos intervalos de 20 a 25 e de 35 a 40° 2θ, com passos de 0,01° 2θ e contagens de três segundos por passo.

No cálculo da DMC da goethita, empregou-se a equação de Scherrer (Klug & Alexander, 1954), considerando os planos hkl 110 e 111 desse óxido:

$$DMC_{hkl} = K \cdot \lambda \cdot 57,3 / \beta \cdot \cos \theta$$

em que

K = constante referente ao fator de cristalinidade, para a qual se assume um valor igual a 0,9; λ = comprimento de onda da fonte utilizada nas radiações de raios-X, λ_{Cu} = 0,154056 nm (K_{α1}); β = largura a meia altura (LMA) corrigida, obtida de: β = B-b, em que B é a LMA do mineral em questão; b refere-se a LMA de um mineral padrão, no caso, utilizou-se o quartzo; θ = ângulo de Bragg (posição do pico no plano hkl considerado, obtido de °2θ/2); 57,3 = fator de conversão de graus para radiano.

No cálculo da superfície específica da goethita (S_{Gt}), empregou-se a fórmula encontrada para goethitas sintéticas, por Schulze & Schwertmann (1984):

$$S_{Gt} = (1049/DMC_{Gta}) - 5$$

em que

DMC_{Gta} = dimensão média do cristalito perpendicular ao plano a da goethita. O mesmo é obtido pela expressão: DMC_{Gta} = DMC_{Gt110} x 0,42 (Kämpf, 1981).

O grau de substituição de ferro por alumínio na goethita foi avaliado pela posição dos reflexos 111 e 110, segundo a regressão proposta por Schulze (1984):

$$Al \text{ (cmol mol}^{-1}\text{)} = 1730 - 572c$$

em que

$$c = 1/(1/d_{111}^2 - 1/d_{110}^2)^{1/2}$$

sendo d₁₁₁ e d₁₁₀ os espaçamentos (nm) da goethita nos planos considerados.

Na hematita, a substituição isomórfica foi avaliada pela posição dos reflexos 110 segundo a regressão proposta por Schwertmann et al. (1979):

$$Al \text{ (cmol mol}^{-1}\text{)} = 3109 - 617,14 a_0$$

em que

$$a_0 = d_{110} \times 2$$

sendo d_{110} o espaçamento (nm) da hematita no plano considerado.

A estimativa das quantidades de goethita e de hematita foi feita por meio do cálculo da área dos reflexos da goethita no plano 110 (Gt_{110}) e da hematita no plano 012 (Hm_{012}), com base no recurso "fitprofile" do software APD (Philips Analytical X-ray Almelo, 1995), multiplicando-se a área do reflexo da Gt_{110} (100%) por 0,3, já que a intensidade do reflexo da Hm_{012} é de 30%. Esta estimativa foi expressa pela relação $Gt/Gt + Hm$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cor

Os dois solos apresentaram cores com matizes brunadas ou bruno-acinzentadas (10 e 7,5 YR) no horizonte A, tornando-se bruno-avermelhadas (5YR), no AB e BA, e vermelhas (2,5 YR), nos horizontes mais profundos (Quadros 1 e 2). As cores mais brunadas coincidiram com os horizontes superficiais e transicionais, onde os níveis de matéria orgânica mostravam-se mais altos, indicando sua influência no amarelecimento superficial dos solos. Este mesmo padrão de variação morfológica tem sido constatado em outros solos profundos do estado, localizados em platôs mais conservados, a exemplo de Latossolos Brunos, em Ponte Serrada e Campo Erê (Bognola, 1995), e em Latossolos Vermelho-Escuros, no Planalto de Canoinhas.

Quadro 1. Localização e caracterização morfológica, física e química do perfil P1

Localização: Otacílio Costa (SC)

Classificação: Nitossolo Vermelho distrófico (Podzólico Vermelho-Escuro)

Horizonte	Profundidade cm	Cor	Granulometria			Argila dispersa H ₂ O	Relação silte/argila																
			Areia	Silte	Argila			g kg ⁻¹															
A	0-36	Úmida: Bruno muito escuro (7,5 YR 2/2) Seca: Bruno-Escuro (7,5 YR 3/2)	60	380	560	3																	
AB	36-58	Úmida: Bruno-avermelhado-escuro a Bruno-Escuro (6,5 YR 3/2) Seca: Bruno-Escuro (7,5 YR 3,5/3)	170	290	540	13																	
BA	58-83	Úmida: Bruno-avermelhado-escuro (5 YR 3/3) Seca: Bruno a Bruno-Escuro (7,5 YR 4/3)	150	220	630	15																	
Bt1	83-120	Úmida: Vermelho-amarelado a Vermelho-Escuro (3,5 YR 3/6)	130	190	680	15																	
Bt2	120-150	Úmida: Bruno-avermelhado-escuro (2,5 YR 3/4)	120	230	650	0																	
Bt3	150-230	Úmida: Vermelho-Escuro a Bruno-avermelhado-escuro (2,5 YR 3/5)	160	160	680	0																	
BC	230-257	Úmida: Vermelho-Escuro (2,5 YR 3/6)	40	210	750	0																	
C	257+	-	40	240	720	0																	

Horizonte	pH H ₂ O	pH KCl	M.O	Ca ²⁺ + Mg ²⁺	K ⁺	Al ³⁺	H + Al	S	CTC	pH 7,0	V	m	
	(1:1)		g kg ⁻¹	mmolc kg ⁻¹								%	
A	4,2	3,4	54,3	2,75	1,0	111,9	200,1	3,75	203,8		2	97	
AB	4,4	3,5	37,9	1,25	0,5	95,1	157,9	1,75	159,6		1	98	
BA	4,4	3,5	25,2	2,00	0,5	90,5	132,0	2,50	134,5		2	97	
Bt1	4,7	3,6	13,6	2,00	0,5	74,5	95,7	2,50	98,2		3	97	
Bt2	4,4	3,6	9,1	1,75	0,5	69,9	78,9	2,20	81,1		3	97	
Bt3	4,5	3,6	5,5	1,75	0,5	68,7	76,7	2,20	78,9		3	97	
BC	4,6	3,7	2,6	3,00	0,6	63,8	71,2	3,60	74,8		5	95	
C	4,9	3,6	-	2,00	0,5	67,0	69,9	2,50	72,4		3	96	

Quadro 2. Localização e caracterização morfológica, física e química do perfil P2**Localização:** Bom Retiro (SC)**Classificação:** Nitossolo Vermelho distrófico (Podzólico Vermelho-Escuro)

Horizonte	Profundidade cm	Cor	Granulometria			Argila dispersa H ₂ O	Relação silte/argila
			Areia	Silte	Argila		
			g kg ⁻¹				
A	0-45	Úmida: Cinzento muito escuro (10 YR 3/1) Seca: Bruno-acinzentado muito escuro (10 YR 3/2)	180	280	540	2	0,52
AB	45-85	Úmida: Bruno-acinzentado muito escuro (10 YR 3/2) Seca: Bruno-Escuro (10 YR 3/3)	190	200	610	8	0,32
BA	85-102	Úmida: Bruno-avermelhado-escuro (5 YR 3/3) Seca: Bruno-avermelhado-escuro (5YR 3/4)	150	220	630	7	0,34
Bt1	102-120	Úmida: Bruno-avermelhado-escuro (2,5 YR 3/4)	150	200	650	0	0,31
Bt2	120-147	Úmida: Vermelho-Escuro (2,5 YR 3/6)	70	200	730	0	0,27
Bt3	147-180	Úmida: Vermelho-Escuro (2,5 YR 3/6)	30	190	780	0	0,24
BC	180+	-	180	190	630	0	0,30

Horizonte	pH H ₂ O	pH KCl	M.O	Ca ²⁺ + Mg ²⁺	K ⁺	Al ³⁺	H + Al	S	CTC pH 7,0	V	m
	(1:1)		g kg ⁻¹	mmolc kg ⁻¹						%	
A	4,7	3,6	75,5	3,00	0,7	84,2	189,2	3,70	192,9	2	96
AB	4,7	3,5	32,6	2,25	0,5	89,7	156,1	2,75	158,8	2	97
BA	4,7	3,5	25,2	1,25	0,5	83,8	135,2	1,75	136,9	1	98
Bt1	4,6	3,5	17,9	1,25	0,4	69,1	108,0	1,65	109,6	1	98
Bt2	4,6	3,6	11,7	0,75	0,4	59,0	82,6	1,15	83,7	1	98
Bt3	4,8	3,6	8,8	1,00	0,6	56,1	77,1	1,60	78,7	2	97
BC	4,8	3,8	4,0	1,25	0,3	46,0	63,1	1,50	64,6	2	97

Análises físicas e químicas

Os teores de argila dispersa em água foram muito inferiores aos de argila total nos horizontes mais superficiais, tornando-se nulos nos subsuperficiais mais vermelhos, indicando alto grau de floculação das argilas. Os baixos valores da relação silte/argila no horizonte B dos dois perfis evidenciaram ser o solo muito intemperizado (Quadros 1 e 2).

A elevada acidez, aliada à extrema pobreza em bases e à alta quantidade de alumínio trocável, relevou a intensa lixiviação ocorrida nos dois solos (Quadros 1 e 2). A CTC foi alta nos horizontes superficiais e decresceu gradativamente em profundidade, acompanhando a diminuição no teor de matéria orgânica do solo. Descontando a influência do carbono, considerando um valor médio universal de 4,5 cmol_c de CTC para cada 1% de carbono (EMBRAPA, 1988), a CTC da fração argila

no horizonte B dos solos foi inferior a 13 cmol_c kg⁻¹, evidenciando condições de elevada intemperização do solo, conforme é também confirmado nas análises mineralógicas.

Os teores de ferro extraídos com DCB, principalmente associados à goethita e, ou, hematita, apresentaram pequeno incremento em profundidade no perfil P1 (Quadro 3), acompanhando aproximadamente a variação nos teores de argila. Isto revelou que, nos horizontes superficiais, a dissolução da hematita pode ter promovido a reprecipitação do ferro como goethita "in situ". Já no perfil P2, percebeu-se expressivo aumento nos teores de ferro em profundidade, até o horizonte Bt3, e seu decréscimo no BC. Os mais altos teores de ferro no horizonte C foram devidos à proximidade com a crosta laterítica, uma vez que foi coletado imediatamente acima desta. Esse comportamento parece indicar

que, ao longo da evolução pretérita desse solo, parte do ferro tenha sido mobilizada vertical e, ou, lateralmente.

A baixa relação Fe_o/Fe_d (Quadro 3) indicou o predomínio de formas cristalinas desse elemento nos dois perfis, com um pequeno incremento da fração pobremente cristalizada nos horizontes superficiais, fato explicado pelo maior acúmulo de matéria orgânica nestes, inibindo a cristalização dos óxidos de ferro, tal como sugerido por Schwertmann (1988). Essa inibição deveu-se à forte afinidade entre grupamentos carboxílicos e hidroxílicos da matéria orgânica por átomos de ferro da superfície dos óxidos, complexando-os e inibindo a nucleação.

Classificação

Em ambos os perfis, o incremento de argila em profundidade foi pequeno (Quadros 1 e 2), com relação textural inferior a 1,5. Entretanto, a presença de cerosidade e a ocorrência de estrutura bem desenvolvida em blocos subangulares no horizonte B constituíram critérios suficientes para enquadrá-los nos solos com B textural (EMBRAPA, 1988), ou nítico, segundo os critérios do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 1999).

Por serem muito profundos, de textura muito argilosa, com cores predominantemente vermelhas no horizonte B, esses solos foram classificados como Nitossolos Vermelhos distróficos (EMBRAPA, 1999). Na classificação anteriormente utilizada,

corresponderiam a Podzólicos Vermelho-Escuros, uma vez que os teores totais de Fe_2O_3 oriundos do ataque sulfúrico foram inferiores a 15% (Camargo et al., 1987). No levantamento exploratório realizado pelo Projeto Radambrasil, cujos dados foram parcialmente utilizados na publicação do Mapa Exploratório de Solos constante do Atlas de Santa Catarina, tais solos foram referidos como Terra Vermelha Brunada Estruturada (Atlas..., 1986).

Mineralogia

A mineralogia da fração argila dos dois solos, apesar de coletados em áreas bastante distantes entre si, mostrou-se similar, sendo exemplificada através dos difratogramas do perfil P1 (Figuras 2 e 3). A presença de reflexos intensos a 0,72 e 0,36 nm nas amostras saturadas com K e Mg indicou o predomínio de caulinita, seguida de filossilicatos do tipo 2:1 (reflexos a aproximadamente 1,4 nm), que sofreu apenas ligeira expansão no tratamento magnésio + glicerol (Figura 2) e colapso apenas parcial das camadas até 1,0 nm nas amostras saturadas com K e aquecidas até 550°C (Figura 3), indicando tratar-se de vermiculitas com hidróxi-Al entrecamadas (VHE), cujas quantidades aumentavam da base para o topo dos perfis. Em proporções menores, ocorreram gibbsita (reflexos a 0,48 nm), quartzo (0,33 nm), goethita (0,41 nm) e ilita (1,00 nm). No perfil P2, as quantidades de gibbsita foram mais altas do que no P1. Tal mineralogia revelou solos em avançado estágio de intemperização, confirmando os dados obtidos nas análises químicas. A presença de VHE em significativa proporção não invalidou este entendimento, uma vez que esse argilomineral vem sendo frequentemente encontrado em solos mais intemperizados (Fasolo, 1978; Ker & Resende, 1990). Segundo Karathanasis et al. (1983), a intercalação com polímeros de hidróxi-Al tende a aumentar a estabilidade termodinâmica desse argilomineral.

A análise mineralógica do pó dos nódulos brandos (nd), presentes no horizonte BC dos dois solos, revelou o predomínio de gibbsita, com proporções menores de quartzo e caulinita (Figura 4), indicando tratar-se de nódulos de gibbsita. A presença desse material revelou condições de extrema intemperização sofrida pelo material de origem do solo em fase pretérita, por ser a formação de gibbsita favorecida em ambiente de intensa lixiviação de bases e silício (Hsu, 1989). A presença dos nódulos foi mais expressiva no horizonte BC do perfil P2, como já foi mencionado, não tendo sido sua gênese objeto de estudo neste trabalho.

Transformações dos óxidos de ferro

As análises do pó do núcleo da crosta laterítica (nl) e dos pedotúbulos (pt) indicaram o predomínio de hematita (Quadro 4), cujos cristais foram maiores do que os da hematita do solo (dados não mostrados).

Quadro 3. Teores de ferro e de alumínio extraídos com DCB(d) e oxalato(o) e relação Fe_o/Fe_d

Perfil	Horizonte	DCB Fe	Oxalato		Relação Fe_o/Fe_d
			Fe	Al	
— g kg ⁻¹ —					
P1	A	47,37	4,84	4,66	0,10
	AB	45,99	3,60	4,87	0,08
	BA	49,96	2,23	5,21	0,04
	Bt1	54,87	2,15	4,04	0,04
	Bt2	52,89	1,79	3,70	0,03
	Bt3	57,03	3,38	4,15	0,06
	BC	52,25	2,82	3,60	0,05
	C	36,12	1,53	3,38	0,04
P2	A	43,60	5,74	6,15	0,13
	AB	50,41	4,35	4,79	0,09
	BA	56,91	5,74	4,22	0,10
	Bt1	64,01	7,85	5,61	0,12
	Bt2	86,84	4,66	3,21	0,05
	Bt3	101,92	7,38	3,08	0,07
	BC	46,42	2,17	2,97	0,05
	C	220,02	2,07	1,55	0,01

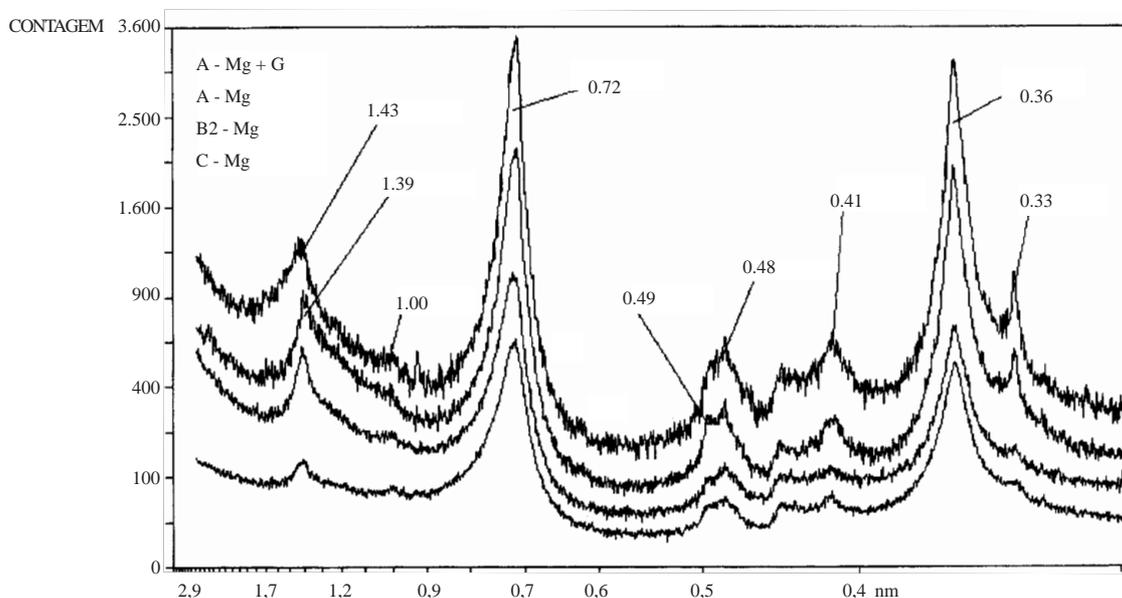


Figura 2. Difratogramas da fração argila orientada de amostras dos horizontes A, B2 e C do perfil P1, tratadas com magnésio (Mg) e magnésio após a adição de glicerol (Mg + G).

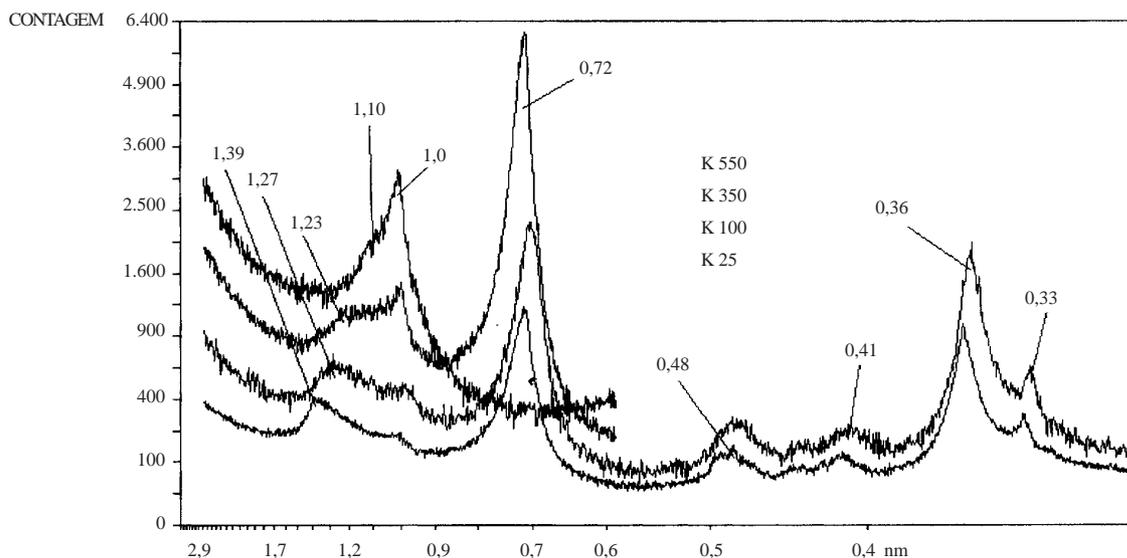


Figura 3. Difratogramas da fração argila orientada de amostras do horizonte A do perfil P1, tratadas com potássio e aquecidas a 25, 100, 350 e 550°C (K25, K100, K350 e K550 respectivamente).

O mesmo comportamento foi observado com os cristais de goethita nesses materiais, evidenciado pelas menores LMA e superfície específica e maior DMC na direção perpendicular aos planos 110 e 111 desse óxido (Quadro 4).

Enquanto a substituição de ferro por alumínio na hematita não diferiu expressivamente daquela que ocorreu nos horizontes do solo, a goethita desses materiais apresentou substituição muito menor

(Quadro 4), com valores similares aos constatados em goethitas de concreções lateríticas e "pipestems" de solos africanos por Fitzpatrick & Schwertmann (1982). Tal comportamento era esperado, uma vez que a formação de goethita nesses materiais ocorre geralmente em ambiente com baixa atividade de alumínio, gerando menor substituição de ferro por alumínio nesse óxido. Por razões estruturais, a substituição de ferro por alumínio na hematita e na

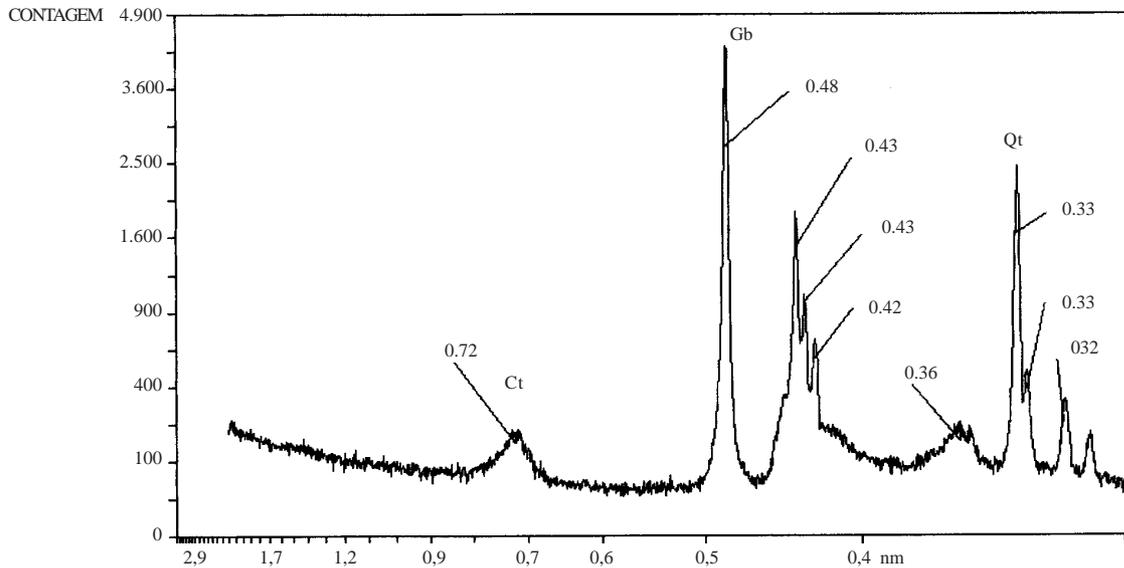


Figura 4. Difratograma do pó dos nódulos brandos do horizonte BC do perfil P1. (Gb = gibbsita; Ct = caulinita; Qt = quartzo).

goethita de um mesmo material ocorreu geralmente a 0,5:1 (Schwertmann & Kampf, 1985), quando foram formados num mesmo ambiente; no caso presente, a substituição na hematita da crosta laterítica e dos pedotúbulos mostrou-se aproximadamente o dobro da constatada na goethita, indicando terem sido esses óxidos formados em ambientes diferentes.

A substituição isomórfica da goethita presente nos nódulos de gibbsita teve valor próximo ao das goethitas dos horizontes subsuperficiais dos dois solos (Quadro 4), sugerindo que esses óxidos tenham sido formados em condições ambientais similares às que originaram as cores vermelhas nesses horizontes.

A relação Gt/Gt + Hm dos horizontes dos solos aumentou da base (horizontes Bt3 ou BC) para o topo dos dois perfis estudados (Quadro 4), sendo compatível com o aumento na intensidade das cores brunadas e redução das cores vermelhas neste mesmo sentido, mostrando o predomínio da goethita nos horizontes superficiais. Mesmo nos horizontes com maior quantidade de hematita (Bt3 ou BC), a presença de goethita ainda foi expressiva, permitindo estimar sua quantidade em relação à hematita.

Acredita-se que o aumento na intensidade das cores vermelhas em profundidade nos dois perfis tenha ocorrido em condições paleoclimáticas mais quentes e menos úmidas que as atuais, que favoreceram grande intemperização do solo e maior mineralização da matéria orgânica, promovendo maior liberação e menor complexação do ferro, sendo possível então a formação de ferrihidrita, precursora essencial da hematita (Schwertmann, 1988). A mudança para um clima atual mais frio e úmido deve ter favorecido o acúmulo de compostos orgânicos,

que, provavelmente, promoveram a goethização da hematita nos horizontes superficiais, de acordo com o modelo proposto por Schwertmann (1971).

Mudanças climáticas na área em estudo foram reveladas pela presença de jazidas de bauxita perto do perfil P1, no município de Palmeira dos Índios, oriundas da alteração de fonólitos do domo de Lages (Bigarella et. al., 1996). Segundo Dani (1988), o clima atual não é propício à formação de bauxita nesse local, tendo sua formação ocorrido possivelmente numa condição climática mais quente do que a atual.

No quadro 4, encontram-se as principais características estruturais dos óxidos de ferro goethita e hematita de horizontes selecionados dos dois perfis e de outros materiais neles presentes. Tais resultados foram obtidos com base na determinação da posição média dos reflexos. A LMA foi obtida com o recurso "fitprofile" do software APD, que também calculou a posição média do reflexo. Há que considerar, portanto, que os cálculos de DMC, superfície específica e substituição isomórfica basearam-se na pressuposição da existência de apenas uma população de cada óxido.

Na estrutura dos óxidos de ferro, a substituição isomórfica tem sido correlacionada com condições ambientais, sendo a substituição de ferro por alumínio na goethita maior em solos mais intemperizados e ácidos, considerando a maior atividade do alumínio em solução (Fitzpatrick & Schwertmann, 1982; Schwertmann & Kampf, 1985).

Nas goethitas de amostras dos horizontes dos dois perfis, a substituição isomórfica de ferro por alumínio aumentou da base para o topo dos perfis (Quadro 4).

Quadro 4. Características estruturais dos óxidos de ferro goethita e hematita para horizontes selecionados dos perfis P1 e P2, nódulos brandos de gibbsita (nd), pedotúbulos (pt) e núcleo da crosta laterítica (nl)

Perfil	Horizonte	Goethita			Superfície	Substituição isomórfica		Relação Gt/Gt + Hm
		LMA110	DMC110	DMC111		Gt	Hm	
		°2θ	nm		m ² g ⁻¹	cmol _c Al mol ⁻¹		
P1	A	0,649	15,28	12,45	158	26	12	0,84
	AB	0,647	15,24	13,03	159	26	15	0,85
	BA	0,657	15,06	11,60	161	25	15	0,75
	Bt1	0,668	14,75	11,54	164	22	15	0,40
	BC	0,466	23,37	22,22	102	18	13	0,21
	C	0,450	24,50	18,62	97	18	14	0,38
P2	A	0,659	15,00	13,26	162	26	-	1,00
	AB	0,658	15,03	13,32	161	25	-	0,92
	BA	0,700	13,94	11,46	174	25	12	0,69
	Bt1	0,678	14,49	13,45	167	23	14	0,37
	Bt3	0,717	13,54	11,68	179	20	12	0,25
	C ⁽¹⁾	0,536	19,43	19,95	123	19	12	0,58
P2	nd ⁽²⁾	0,777	12,30	12,38	198	22	15	0,61
	pt ⁽²⁾	0,411	27,59	24,69	86	6	11	0,43
	nl ⁽²⁾	0,438	25,42	21,74	93	6	11	0,13

⁽¹⁾ Horizonte coletado imediatamente acima da crosta laterítica. ⁽²⁾ Análises do pó, sem pré-tratamentos.

Esse mesmo comportamento foi obtido por Barbosa et al. (1991) no estudo do amarelecimento superficial de um Latossolo câmbico com horizonte subsuperficial vermelho de Minas Gerais.

As diferenças no grau de substituição ficaram evidenciadas nos difratogramas de horizontes selecionados do perfil P1 (Figuras 5 e 6), onde se constataram diferenças na posição dos reflexos 110 e 111 da goethita, respectivamente, entre os horizontes subsuperficiais e superficiais. Nos horizontes mais vermelhos, percebeu-se reflexo mais agudo a 0,269-270 nm, que representa o somatório dos reflexos da hematita (Hm₁₀₄) com os da goethita (Gt₁₃₀) de menor substituição com Al (Figura 6), já nos três horizontes superficiais, ocorreu uma sucessão de reflexos, de 0,269 a 0,266 nm, indicando a existência de diferentes populações de goethita nas amostras desses horizontes, tomando como referência a variação nos espaçamentos de acordo com o aumento no grau de substituição de ferro por alumínio em goethitas citadas por Brown (1980).

Mesmo com a ampliação dos reflexos da goethita nos planos 110 e 111, utilizando os recursos do software APD do difratômetro, não foi possível identificar, com segurança, as características estruturais das diferentes populações desse óxido

nos horizontes mais superficiais, uma vez que não houve resoluções nítidas dos reflexos ou correspondências precisas entre eles nos dois planos para as diferentes populações. Apesar disso, percebeu-se ligeira assimetria dos reflexos nos dois planos em direção a ângulos 2θ maiores (Figuras 5 e 6), indicando a existência de outras populações de goethita, com maiores níveis de substituição de ferro por alumínio do que as médias indicadas no quadro 4, cujos valores devem aproximar-se do máximo verificado para goethitas sintéticas.

As goethitas residuais (originais), presentes nos horizontes mais vermelhos, mostraram-se, segundo a análise da substituição isomórfica, diferentes das goethitas presentes nos horizontes superficiais, cujos graus de substituição isomórfica foram maiores e apresentaram populações diferentes.

Essas diferenças deveram-se, provavelmente, a um processo de dissolução seletiva da hematita nos horizontes superficiais, conforme sugerido por Schwertmann (1971, 1988), bem como à população de goethitas com menor substituição de ferro por alumínio, que são termodinamicamente mais instáveis que as de alta substituição, conforme os resultados obtidos por Jeanroy et al. (1991) em estudos "in vitro". Motta & Kampf (1992) verificaram

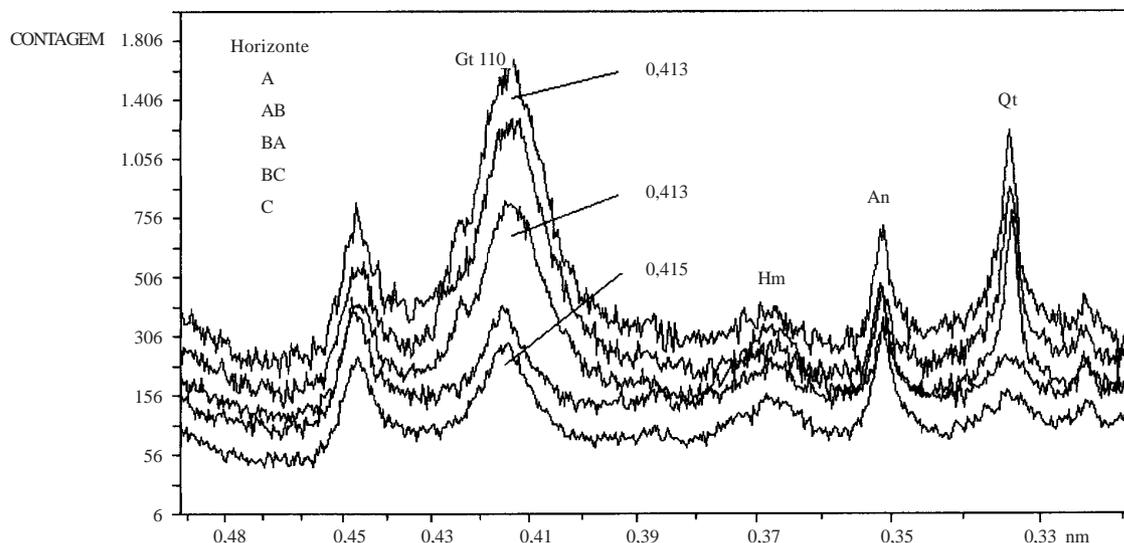


Figura 5. Difratomogramas do pó de amostras com o concentrado dos óxidos de ferro, evidenciando a variação na posição dos reflexos da Gt_{110} dos horizontes A, AB e BA em relação aos horizontes BC e C do perfil P1. (Gt = goethita; Hm = hematita; An = anatásio; Qt = quartzo).

que, além da hematita, goethitas com alta substituição de ferro por alumínio também foram dissolvidas em Latossolos com condições parcialmente redutoras em Minas Gerais, formando goethitas secundárias de baixa substituição em mosqueados e nódulos nos sítios mais baixos da paisagem.

O pequeno e gradativo incremento no teor de Fe_d em profundidade no perfil P1 (Quadro 3) poderia estar indicando que parte do ferro oriundo dos processos de dissolução seletiva teria sido removida do perfil pelos processos de lixiviação ou ter-se acumulado por reprecipitação nos horizontes mais profundos. Entretanto, convertendo os teores de Fe_d para uma mesma base de argila, concluiu-se que os valores mostraram-se bastante similares entre os horizontes. No perfil P2, mesmo se fazendo essa conversão, o crescimento no teor de Fe_d em profundidade ainda foi expressivo (Quadro 3), evidenciando que os processos de dissolução e remoção foram mais intensos, fato atribuído aos teores mais altos de matéria orgânica do que no P1.

Desse modo, uma hipótese a ser considerada é a de que o amarelecimento dos horizontes superficiais seja resultante simplesmente do acúmulo da população de goethitas com maior grau de substituição de ferro por alumínio, tal como sugerido por Fontes & Weed (1991) em Latossolo Vermelho-Amarelo com flutuação do lençol freático, que, por serem mais estáveis, persistiram naqueles horizontes. Essa interpretação parece consistente com os resultados de Fe_d do perfil P2, mas não para o perfil P1, onde os teores de Fe_d pouco variaram.

Não pode ser descartada, desse modo, a hipótese de que pelo menos parte das goethitas presentes nos horizontes superficiais tenha sido neoformada, às expensas do ferro oriundo dos processos de dissolução, uma vez que os níveis de substituição de ferro por alumínio são ali ainda mais altos do que os da goethita nos horizontes mais vermelhos. Nesse caso, a atividade do Al em solução teria de ser alta, para garantir os altos níveis de substituição constatados. A presença de altos teores de matéria orgânica nesses horizontes, reconhecidamente efetivos nas reações de complexação de metais (Stevenson, 1982), não invalida essa hipótese, uma vez que os teores de Al trocável mantêm-se ainda em níveis muito altos nos dois perfis.

Outra hipótese que poderia ser considerada é de que as diferenças no padrão da goethita fossem resultantes de reações diferenciadas de intemperismo entre os horizontes superficiais e subsuperficiais durante a formação dos solos, cuja maior intensidade, nos primeiros, poderia resultar em maior atividade de Al no meio, favorecendo maior substituição isomórfica naquele óxido. O alto grau de intemperismo desses solos, evidenciado pela mineralogia da fração argila e pela presença de nódulos de gibbsita no horizonte B, bem como sua total ausência nos horizontes mais superficiais, sugere, entretanto, que essas diferenças sejam devidas a mudanças nas condições ambientais durante a evolução dos solos.

Já em relação à hematita, não se observaram diferenças sensíveis no grau de substituição isomórfica entre os horizontes pelas técnicas de DRX empregadas (Quadro 4 e Figura 6), demonstrando

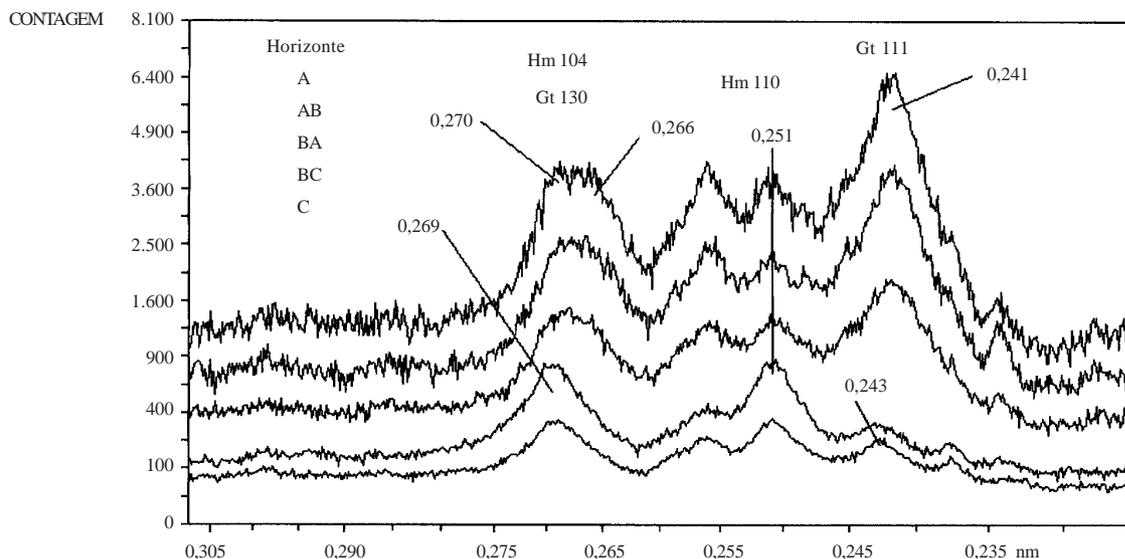


Figura 6. Difratogramas do pó de amostras com o concentrado dos óxidos de ferro, evidenciando a variação na posição dos reflexos da Gt₁₁₁ e Gt₁₃₀ dos horizontes A, AB e BA em relação aos horizontes BC e C do perfil P1. (Gt = goethita; Hm = hematita; An = anatásio; Qt = quartzo).

que as pequenas quantidades desse óxido nos horizontes superficiais são remanescentes das condições pedoambientais pretéritas, que causaram o avermelhamento dos perfis. Tal comportamento reforça a interpretação de que a maior parte da hematita tenha sido preferencialmente dissolvida nos horizontes superficiais, promovendo seu amarelecimento.

A substituição isomórfica pode conferir à goethita menor dimensão média dos cristalitos (DMC), em virtude do menor raio iônico do alumínio em relação ao do ferro, que provoca ligeira contração na célula unitária (Schwertmann & Taylor, 1989). A DMC da goethita na direção perpendicular ao plano 110 diminuiu da base (horizontes BC e C) para o topo no perfil P1. No perfil P2, entretanto, a maior substituição de ferro por alumínio nos horizontes superficiais não se refletiu em diferenças na DMC, quando comparada à dos horizontes mais vermelhos, a não ser em relação à amostra do horizonte C, coletada acima da crosta laterítica (Quadro 4). A redução na DMC na direção perpendicular ao plano 110 da goethita é compatível com o aumento da LMA e da área superficial específica que ocorre nesse mesmo sentido.

Entretanto, considerando a existência de mais de uma população de goethitas nos horizontes superficiais, as diferenças nos valores de LMA, de DMC e de superfície específica devem ser interpretadas com cautela, uma vez que essas características foram calculadas com base na posição média dos reflexos. Desse modo, podem não estar representando variações no grau de cristalinidade ou de dimensão de cristalitos entre as goethitas dos horizontes brunados e vermelhos, mas, sim, variações

devidas à presença de goethitas com diferentes graus de substituição isomórfica, que resultam em alargamento dos reflexos desse óxido nos vários planos hkl. Portanto, apesar de Fitzpatrick & Schwertmann (1982) terem encontrado fraca, porém significativa, correlação positiva entre a taxa de substituição de ferro por alumínio e a LMA do reflexo 110 em goethitas de solos africanos, isto pode não significar, necessariamente, diferenças na DMC e superfície específica, quando se considera a existência de diferentes populações de goethita num mesmo horizonte do solo, que podem, desse modo, apresentar diferentes dimensões e graus de ordenamento estrutural, que afetam a LMA.

Portanto, as diferenças observadas no padrão da goethita, notadamente quanto ao grau de substituição isomórfica de ferro por alumínio, indicaram que, nos horizontes superficiais, esta apresentou características diferentes das encontradas nos horizontes subsuperficiais mais vermelhos, possivelmente formadas em condições ambientais diferentes.

CONCLUSÕES

1. O aumento na intensidade da cor vermelha em profundidade, nos dois perfis, foi acompanhado por incremento da hematita e decréscimo da goethita. O predomínio da hematita nos horizontes mais profundos deveu-se ao menor teor de matéria orgânica e, conseqüentemente, à menor complexação do ferro, tendo sido formada, possivelmente, num clima pretérito mais quente que o atual.

2. As características físicas e químicas, bem como a mineralogia da fração argila dos dois solos, foram similares, indicando terem sido eles formados de materiais de origem semelhantes.

3. A presença de nódulos de gibbsita no horizonte BC dos dois solos, associada ao fato de serem profundos, predominantemente cauliniticos e extremamente desprovidos de bases, indicou acentuada intemperização dos mesmos.

4. O clima atual mais frio e úmido deve ter causado a dissolução da hematita e de parcela das goethitas com baixa substituição de ferro por alumínio nos horizontes superficiais, promovendo o acúmulo residual de goethitas com alta substituição e, possivelmente, a neoformação de goethitas, decorrente da liberação mais lenta do ferro complexado pela matéria orgânica. A forte evidência desse fato são os teores similares de Fe_d ao longo do perfil P1 e as baixas quantidades de hematita nos horizontes superficiais brunados, cujas características foram similares às dos horizontes vermelhos, sugerindo que esse óxido tenha sido preferencialmente dissolvido.

5. As diferenças observadas no padrão da goethita dos horizontes superficiais brunos em relação à dos subsuperficiais vermelhos demonstraram que esses óxidos foram formados em condições ambientais diferentes, possivelmente decorrentes de mudanças climáticas. Todavia, não pode ser totalmente descartada a hipótese de que o maior grau de substituição isomórfica da goethita nos horizontes superficiais seja resultante das condições normais de intemperização mais drásticas na porção superficial do solo.

LITERATURA CITADA

- ATLAS de Santa Catarina. Florianópolis, 1986. 176p.
- BARBOSA, L.C.A.; FABRIS, J.D.; RESENDE, M.; COEY, J.M.D.; GOULART, A.T.; CADOGAN, J. & SILVA, E.G. Mineralogia e química de um Latossolo Câmbico desenvolvido de rocha pelítica do grupo Bambuí, MG. R. Bras. Ci. Solo, 15:259-266, 1991.
- BIGARELLA, J.J.; BECKER, R.D. & PASSOS, E. Estrutura e origem das paisagens tropicais e subtropicais. Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina, 1996. 2v. p.434-875.
- BOGNOLA, I.A. Caracterização química, física e mineralógica de solos intermediários entre Latossolos Brunos e Latossolos Roxos. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1995. 205p. (Tese de Mestrado)
- BROWN, G. & BRINDLEY, G.W. X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In: BRINDLEY, G.W. & BROWN, G., eds. Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification. London, Mineralogical Society, 1980. p.305-360.
- BROWN, G. Associated minerals. In: BRINDLEY, G.W. & BROWN, G., eds. Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification. London, Mineralogical Society, 1980. p.361-410.
- CAMARGO, M.N.; KLAMT, E. & KAUFFMAN, J.H. Classificação de solos usada em levantamentos pedológicos no Brasil. B. Inf. SBSCS, 12:11-33, 1987.
- DANI, N. Alteração supergênica de rochas alcalinas na região de Lages, Santa Catarina; formação de bauxita. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1988. 240p. (Tese de Mestrado)
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, 1979 (não paginado)
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Critérios para distinção de classes de solos e de fases de unidades de mapeamento; normas em uso pelo SNLCS. Rio de Janeiro, 1988. 67p. (EMBRAPA. SNLCS, Documentos, 11)
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. Rio de Janeiro, 1999. 412p.
- FASOLO, P.J. Mineralogical identification of four igneous extrusive rocks derived oxisols from state of Paraná, Brazil. West Lafayette, Purdue University, 1978. 108p. (Tese de Mestrado)
- FEY, M.V. Hypothesis for the pedogenic yellowing of red materials. Techn. Comm. S. Afr. Dep. Agric. Fish., 18:130-136, 1983.
- FITZPATRICK, R.W. & SCHWERTMANN, U. Al substituted goethite - an indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. Geoderma, 27:335-347, 1982.
- FONTES, M.P.F. & WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: Mineralogy. Soil Sci. Soc. Am. J., 55:1143-1149, 1991.
- HSU, P.H. Aluminum hydroxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.331-378.
- JACKSON, M.L. Soil chemical analysis. Advanced course. 2.ed. 1965. 991p. não publicado.
- JEANROY, E.; RAJOT, J.L.; PILLON, P. & HERBILLON, A.J. Differential dissolution of hematite and goethite in dithionite and its implication on soil yellowing. Geoderma, 50:79-94, 1991.
- KÄMPF, N. Die eisenoxid mineralogie einer klimasequenz von boden aus eruptiva in Rio Grande do Sul, Brasilien. Lehrstuhle für bodenkunde der Technischen Universität München in Weikenstepha, 1981. 271p. (Tese de Doutorado)
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5M - NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. Clays Clay Miner., 30:401-408, 1982.
- KARATHANASIS, A.D.; ADAMS, F. & HAJEK, B.F. Stability relationships in kaolinite, gibbsite and hidroxinterlayered vermiculite soil systems. Soil Sci. Soc. Am. J., 47:1247-1251, 1983.

- KER, J.C. & RESENDE, M. Caracterização química e mineralógica de solos brunos subtropicais do Brasil. R. Bras. Ci. Solo, 14:215-225, 1990.
- KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York, Willey & Sons, 1954. 716p.
- LEMOES, R.C. & SANTOS, R.D. Manual de descrição e coleta do solo no campo. 3.ed. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1996. 83p.
- MACEDO, J. & BRYANT, R.B. Morphology, mineralogy and genesis of a hidrosequence of oxisols in Brazil. Soil Sci. Soc. Am. J., 51:690-698, 1987.
- MACEDO, J. & BRYANT, R.B. Preferential microbial reduction on hematite over goethite in a brazilian Oxisol. Soil Sci. Soc. Am. J., 53:1114-1118, 1989.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, K.L. Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: NATIONAL CONFERENCE ON CLAY AND CLAY MINERALS, 7., Washington, 1958. Proceedings. Washington, 1960. p.317-327.
- MOTTA, P.E.F. & KÄMPF, N. Iron oxide properties as support to soil morphological features for prediction of moisture regimes in Oxisols of Central Brazil. Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 155:385-390, 1992.
- PHILIPS ANALYTICAL X-RAY ALMELO. Automatic powder diffraction, version 3.6g. PHILIPS ELECTRONICS, 1995.
- POTTER, R.O. & KÄMPF, N. Argilominerais e óxidos de ferro em Cambissolos e Latossolos sob regime climático térmico-údic no Rio Grande do Sul. R. Bras. Ci. Solo, 5:153-159, 1981.
- SCHULZE, D.G. The influence of aluminum on iron oxides. VIII. Unit cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al of them. Clays Clay Miner., 32:36-44, 1984.
- SCHULZE, D.G. & SCHWERTMANN, U. The influence of aluminum on iron oxides. X. Properties of Al substituted goethites. Clay Miner., 19:521-529, 1984.
- SCHWERTMANN, U. Differenzierung der eisenoxide as bodens durch extraktion mit ammoniumoxalat-losung. Pflanzenernaehr. Dueng Bodenkd., 105:194-202, 1964.
- SCHWERTMANN, U. Transformation of hematite to goethite in soils. Nature, 232:624-625, 1971.
- SCHWERTMANN, U. Occurrence and formation of iron oxides in various podoenvironments. In: STUCKI, J.W.; GOODMAN, B.A. & SCHWERTMANN, U., eds. Iron in soils and clay minerals. Dordrecht, Reidel, 1988. p.267-308.
- SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.379-438.
- SCHWERTMANN, U. & KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of Southern and Central Brazil. Soil Sci., 139:344-350, 1985.
- SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R.W.; TAYLOR, R.M. & LEWIS, D.G. The influence of aluminum on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al-substituted hematites. Clays Clay Miner., 27:105-112, 1979.
- STEVENSON, F.J. Humus chemistry. Genesis, composition, reactions. New York, John Wiley & Sons, 1982. 443p.
- WHITTIG, L.D. & ALLARDICE, W.R. X-ray diffraction techniques. In: KLUTE, A., ed. Methods of soil analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1986. p.331-362.