



Revista Brasileira de Ciência do Solo

ISSN: 0100-0683

revista@sbccs.org.br

Sociedade Brasileira de Ciência do Solo  
Brasil

Ghidin, André Ademir; Melo, Vander de Freitas; Costa Lima, Valmiqui; Jonasson Costa Lima, Jane  
Maria

Toposseqüências de Latossolos originados de rochas basálticas no Paraná. I - mineralogia da fração  
argila

Revista Brasileira de Ciência do Solo, vol. 30, núm. 2, 2006, pp. 293-306  
Sociedade Brasileira de Ciência do Solo  
Viçosa, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=180214051010>

- ▶ Como citar este artigo
- ▶ Número completo
- ▶ Mais artigos
- ▶ Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal  
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

# TOPOSEQÜÊNCIAS DE LATOSOLOS ORIGINADOS DE ROCHAS BASÁLTICAS NO PARANÁ. I - MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA<sup>(1)</sup>

André Ademir Ghidin<sup>(2)</sup>, Vander de Freitas Melo<sup>(3)</sup>, Valmiqui Costa  
Lima<sup>(3)</sup> & Jane Maria Jonasson Costa Lima<sup>(3)</sup>

## RESUMO

Com o objetivo de estudar o efeito de diferentes posições do relevo e materiais de origem sobre as características mineralógicas da fração argila dos solos, foram estudadas duas toposseqüências de Latossolos (Latossolo Bruno ácrico - LBw e Latossolo Vermelho distroférreico - LVdf) no Estado do Paraná. A fração argila foi estudada por difratometria de raios X, análise termodiferencial, análise termogravimétrica diferencial e análises químicas. Os teores totais de Si, Al e Fe foram determinados após a digestão das amostras com água régia (mistura 3:1 de HCl 36 %: HNO<sub>3</sub> 68 %). Nos extratos resultantes da extração com oxalato de amônio ácido (OAA) e ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), determinaram-se os teores de Fe e Al. O teor de Si no material de origem e a posição dos perfis na paisagem foram importantes na definição da mineralogia da fração argila. O LBw e o LVdf foram classificados como caulinitítico/goethítico e gibbsítico/hematítico, respectivamente. Verificaram-se maiores teores de SiO<sub>2</sub> total e de caulinita (Ct) (373,3 a 574,3 g kg<sup>-1</sup>) para o LBw nos horizontes mais profundos (Bw2) e nos perfis mais baixos na toposseqüência. A maior presença de água associada à drenagem limitada no perfil 4 do LBw (ponto mais baixo da toposseqüência) favoreceu os maiores teores de óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade (OAA) e os menores teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DCB (óxidos de Fe mais cristalinos). De maneira geral, não houve variação consistente nos valores dos atributos cristalográficos da hematita e goethita de acordo com a profundidade do solo e posição do perfil na toposseqüência. Os menores índices de cristalinidade da Ct foram verificados nas amostras do LVdf, associados ao maior teor de Fe total no solo ( $r = 0,79^{**}$ ). O menor crescimento da gibbsita [menor valor do diâmetro médio do cristal no domínio (110)] foi observado no perfil 4 do LBw (posição mais baixa da toposseqüência).

**Termos de indexação:** silício, caulinita, óxidos de ferro, gibbsita, características cristalográficas.

<sup>(1)</sup> Parte da Tese da Tese de Mestrado do primeiro autor. Recebido para publicação em julho de 2004 e aprovado em março de 2006.

<sup>(2)</sup> Professor do Curso Gestão Ambiental, Faculdade Palas Atena – FPA. CEP 85560-000 Chopinzinho (PR). E-mail: ghidin@chnet.br

<sup>(3)</sup> Professor do Departamento de Solos, Universidade Federal do Paraná – UFPR. Rua dos Funcionários 1540, CEP 80035-050, Juvevê, Curitiba (PR). E-mail: vanderfm@ufpr.br; valmiqui@ufpr.br

**SUMMARY: OXISOL TOPOSEQUENCES DEVELOPED FROM BASALTIC ROCKS IN PARANÁ STATE, BRAZIL. I - CLAY FRACTION MINERALOGY**

*Two Oxisol (Red-Yellow Latosol - LBw and Dusky Red Latosol - LVdf) toposequences in Paraná State, Brazil, were evaluated regarding the effect of different relief positions and parent material on mineralogical characteristics of the soil clay fraction. The clay fraction was investigated by X-ray diffraction, differential thermal analysis, thermogravimetry, and chemical analysis. Total Si, Al and Fe contents were determined after clay sample digestion with a 3:1 mixture of 36% HCl and 68% HNO<sub>3</sub> acids. The Fe and Al contents were determined in acid ammonium oxalate (AAO) and citrate-bicarbonate-dithionite (CBD) extracts. The concentration of Si in the parent material and the position of the profile in the landscape were important in defining the clay fraction composition. LBw and LVdf were classified as kaolinitic/goethitic and gibbsite/hematitic, respectively. Higher total SiO<sub>2</sub> and kaolinite (Ka) contents (373.3 to 574.3 g kg<sup>-1</sup>) were observed in the deeper horizons (Bw2) and lower profile positions in the toposquence for the LBw. The higher water content and smaller soil permeability in LBw profile 4 (lowest position in the landscape) resulted in higher concentration of amorphous Al and Fe oxide (AAO) and reduced concentration of more crystalline Fe oxide (CDB). In general, the crystallographic characteristics of hematite and goethite were not influenced by soil depth and profile position. The lowest crystallinity indexes of Ka were found in the LVdf samples, and were related to the higher concentration of total Fe ( $r = 0.70^{**}$ ). The lowest gibbsite growth (smallest mean crystal diameter in the (110) direction) was observed in the LBw profile 4 (lowest position in the toposquence).*

*Index terms: silicon, kaolinite, iron oxides, gibbsite, crystallographic characteristics.*

## INTRODUÇÃO

Os solos existentes na paisagem refletem sua história, desde o primeiro instante de sua gênese até o presente, como consequência da atuação de cinco fatores (material de origem, clima, relevo, tempo e organismos) e quatro processos (adição, remoção, translocação e transformação). Fenômenos físicos e químicos diferenciados atuam no material de origem, motivando progressivas transformações e determinando as características morfológicas, físicas, químicas e mineralógicas dos solos formados.

Para o processo evolutivo do solo, a participação do relevo também é importante, visto que o relevo, de maneira geral, influencia a quantidade de água incorporada no solo, acelerando as reações químicas do intemperismo, promovendo o transporte de sólidos ou de materiais em solução, produzindo efeitos que se traduzem em diferentes tipos de solos, nas diversas posições das topossequências (Carvalho, 1981). Curi & Franzmeier (1984), estudando uma topossequência de Latossolos originários do basalto, observaram que os solos das posições mais inclinadas eram menos intemperizados, e que, na posição mais alta, eram mais oxídicos (hematita e gibbsite) e, nos locais mais baixos, predominava a caulinita na fração argila.

Os diferentes teores de minerais da fração argila na topossequência podem ser atribuídos à ação da

drenagem, onde a percolação da água no perfil remove o Si das partes mais altas (topo) carreando-o para as partes mais baixas do relevo (Hsu, 1989). Com a perda de Si, chegando a concentração do elemento ser próxima a zero na solução do solo, a formação da gibbsite é favorecida. Já nas partes mais baixas, a maior concentração de Si favorece sua recombinação com Al e formação da caulinita (Antonello, 1983).

A formação dos óxidos de Fe também é fortemente influenciada pela dinâmica da água ao longo da topossequência. Além da lixiviação de Si, a água de drenagem promove a concentração de ácidos húmicos, principalmente daqueles de baixo peso molecular, nas partes mais baixas, o que favorece a formação da goethita (Schwertmann & Taylor, 1989). Já nas partes mais altas do relevo, com menor umidade e maior temperatura, verifica-se a formação preferencial de hematita, principalmente, à facilidade de desidratação da ferriiidrita (Kämpf & Schwertmann, 1983).

Adicionalmente à quantidade e proporção dos minerais na fração argila dos solos ao longo da topossequência, as suas características cristalográficas, como, por exemplo, cristalinidade, diâmetro médio do cristal, substituição isomórfica de elementos na estrutura e superfície específica, podem apresentar efeito pronunciado nas características físico-químicas dos solos, além de

indicar a natureza dos ambientes pedogenéticos (Fitzpatrick & Schwertmann, 1982; Schwertmann, 1988; Kämpf et al., 1988a,b).

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito de diferentes posições no relevo (topossequência) e diferentes materiais de origem (rochas basálticas) na mineralogia da fração argila de duas classes de Latossolos, incluindo características cristalográficas dos minerais.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Descrição geral das áreas e amostragem dos solos

As áreas estudadas pertencem aos Municípios de Guarapuava e Cascavel (PR), localizadas no Terceiro Planalto Paranaense, fazendo parte do Planalto de Guarapuava, situados entre os Rios Iguaçu e Piquiri, limitando-se a oeste pelo rio Paraná e a leste pela serra da Boa Esperança (Maack, 1968). De maneira geral, o Terceiro Planalto é a região fisiográfica paranaense mais simples pelas suas formas e estruturas, com relevo levemente ondulado e chapadas de encostas suaves (Bigarella et al., 1994).

Segundo Schneider (1970), em área próxima a Cascavel, a rocha é o basalto vacuolar, o qual apresenta coloração preta, brilho resinoso, com predomínio de plagioclásio, piroxênios, magnetita e presença de alguns secundários (cloritas esverdeadas e óxidos e hidróxidos de Fe). Já em Guarapuava, foi identificado o andesi-basalto pôrfiro (rocha mais ácida), o qual apresenta coloração cinza-clara a cinza escura, com predomínio de plagioclásio (andesina), piroxênio (hiperstênio e augita), opacos (magnetita) e quartzo.

A topossequência no Município de Guarapuava localizou-se no Parque Ambiental das Araucárias, situado na latitude  $25^{\circ} 21' 50''$  Sul e longitude  $51^{\circ} 28' 33''$  Oeste, com altitude de 1.068 m. Já a topossequência do Município de Cascavel localizou-se no Parque Ambiental de Cascavel, situado na latitude  $24^{\circ} 27' 21''$  Sul e longitude  $53^{\circ} 27' 19''$  Oeste, com altitude de 781 m. As topossequências apresentaram comprimento médio da rampa de 400 m. Foram abertas quatro trincheiras em cada área, distribuídas uniformemente da parte mais alta até à parte mais baixa da paisagem (Quadro 1). Após a abertura das trincheiras, os solos foram morfologicamente descritos (Quadro 1) segundo Lemos & Santos (1996), e as amostras coletadas em todos os horizontes dos perfis foram submetidas a análises químicas (pH, teores trocáveis de Ca, Mg, K, Al, acidez potencial e C orgânico - Pavan et al., 1992) e física (análise granulométrica - Embrapa, 1997). Os teores totais dos elementos e as determinações mineralógicas foram realizadas

apenas nos horizontes Bw1 e Bw2. Os solos foram classificados (Embrapa, 1999) como Latossolo Bruno acrônico húmico (LBw) (topossequência de Guarapuava) e Latossolo Vermelho distroférreico húmico (LVdf) (topossequência de Cascavel).

### Preparação das amostras e separação das frações do solo para análises químicas e mineralógicas

As amostras foram tratadas com hipoclorito de sódio para remoção de matéria orgânica e com NaOH 0,2 mol L<sup>-1</sup> para dispersão das partículas (Jackson, 1979). Após esses tratamentos prévios, a fração areia foi retida em peneira de 0,05 mm e as frações argila e silte foram recolhidas em provetas de 1.000 mL e separadas por sedimentação com base na lei de Stokes (Gee & Bauder, 1986).

### Determinação dos teores totais de Si, Al e Fe da fração argila

Amostras em duplicatas com aproximadamente 100 mg, pesadas em balança de precisão de 0,0001 g, foram colocadas em vasos de digestão de teflon na presença de 4 mL de água régia (mistura 3:1 de HCl 36 % : HNO<sub>3</sub> 68 %) e 3 mL de HF (40 %). Em seguida, os vasos foram fechados e submetidos à digestão por microondas num equipamento Provecto Analítica DGT – 100 plus, com 1.000 W de potência.

Ajustou-se o equipamento para que a digestão ocorresse em cinco passos, com tempo e fornecimento de potências variáveis, da seguinte forma: 1º passo - 5 min a 800 W; 2º passo - 5 min a 530 W; 3º passo - 5 min a 650 W; 4º passo - 5 min a 530 W, e 5º passo - 5 min a 0 W. Após esse período, os vasos foram retirados do forno microondas e, depois de resfriados, foram abertos.

A solução resultante foi transferida para frascos de polietileno, onde foram adicionados 5 mL de solução saturada de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> para neutralização dos resíduos de HF. Os teores totais de Al e Fe foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica. Já os teores de Si foram determinados, após ataque sulfúrico das amostras de solo (Embrapa, 1997), por gravimetria em decorrência de problemas analíticos na dosagem do elemento por absorção atômica.

### Análises mineralógicas na fração argila

Para identificar os minerais por difratometria de raios X (DRX), amostras da fração argila foram montadas em placa de Koch (amostras não orientadas) (Besoian, 1985). Os difratogramas foram obtidos em goniômetro vertical Philips, modelo PW1050/70, com velocidade de  $1^{\circ}20'/\text{min}$  e amplitude de 4 a  $65^{\circ}2\theta$ . O difratômetro, equipado com tubo de Cu, filtro de Ni e utilizando radiação CuK $\alpha$ , foi operado a 20 mA e 40 kV.

Quadro 1. Características morfológicas dos perfis de solos<sup>(1)</sup>

Amostra	Perfil/classe	Hor.	Prof.	Situação <sup>(2)</sup>	Declive <sup>(3)</sup>	Drenagem <sup>(4)</sup>	Cor úmido (Munsell)	Estrutura <sup>(6)</sup>	Consistência	
									Úmido <sup>(7)</sup>	Molhado <sup>(8)</sup>
cm										
1	P1 LBw	Bw1	58-120	TSE	3-5	AD	5YR 5/6 2,5YR 4/8	F,MP,G M, P, BS	MF F	Pl/Pe LPl/Pe
2	P1 LBw	Bw2	120-200							
3	P2 LBw	Bw1	50-110	TMSE	4-5	AD	5YR 4/6 2,5YR 5/6	M, MP, G M, MP, BS	F FI	Pl/Pe LPl/Pe
4	P2 LBw	Bw2	110-200							
5	P3 LBw	Bw1	54-110	TME	5	AD	5YR 5/4 2,5YR 4/8	F, P, G/BS M, MP, BS	MF F	Pl/Pe Pl/Pe
6	P3 LBw	Bw2	110-200							
7	P4 LBw	Bw1	107-160	TIE	5	DM/DI	5YR 5/6 Variegada <sup>(5)</sup>	M, MP, BS M, P, BS	MF FI	Pl/Pe Pl/Pe
8	P4 LBw	Bw2	160-210							
9	P5 LVdf	Bw1	60-153	TSE	3-4	AD	10R 4/6 10R 4/8	F, MP, G M, MP, BS	F F	Pl/Pe MPl/MPe
10	P5 LVdf	Bw2	153-210							
11	P6 LVdf	Bw1	65-142	TMSE	4-5	AD	10R 4/6 10R 4/8	F, P, G M, P, BS	MF F	Pl/Pe Pl/Pe
12	P6 LVdf	Bw2	142-177							
13	P7 LVdf	Bw1	67-145	TME	5-6	AD	2,5YR 3/6 10R 4/6	M, MP, BS M, MP, BS	F FI	Pl/Pe Pl/Pe
14	P7 LVdf	Bw2	145-176							
15	P8 LVdf	Bw1	58-107	TIE	8	AD	2,5YR 4/6 10R 4/6	F, MP, BS M, P, BS	F F	Pl/Pe Pl/Pe
16	P8 LVdf	Bw2	107-160							

<sup>(1)</sup> Descrição morfológica, segundo Lemos & Santos (1996). Classificação dos solos (Embrapa, 1999): LBw - Latossolo Bruno ácrico húmico, LVdf - Latossolo Vermelho distroférreo húmico. <sup>(2)</sup> Situação - posição do perfil na paisagem: TSE, TMSE, TME, TIE - terço superior, médio/superior, médio e inferior de elevação, respectivamente. <sup>(3)</sup> Declive local. <sup>(4)</sup> Drenagem: AD - acentuadamente drenado, DM/DI - drenagem moderada/imperfeita. <sup>(5)</sup> Cor variegada (10YR 7/3 - 7,5YR 5/6 - 2,5YR 5/8) associada à presença de mosquedo comum 5% pequena/distinta. <sup>(6)</sup> Estrutura: grau de desenvolvimento (F - forte, M - moderado), tamanho (MP - muito pequeno, P - pequeno), tipo (G - granular, BS - bloco subangular). <sup>(7)</sup> Consistência no estado úmido: MF - muito friável, F - friável, FI - firme.

<sup>(8)</sup> Consistência no estado molhado: Pl - plástico, Pe - pegajoso, LPl - ligeiramente plástico, MPl - muito plástico, MPe - muito pegajoso.

Foram realizados tratamentos adicionais para diferenciar os minerais secundários do tipo 2:1 da fração argila (Whittig & Allardice, 1986): saturação por Mg, saturação por Mg e solvatação com glicerol, saturação por K e secagem ao ar, saturação por K e secagem a 550 °C. Após os tratamentos, as amostras foram montadas em lâminas de vidro, utilizando-se a técnica do esfregaço (amostras orientadas), e analisadas por DRX, numa amplitude de 3 a 15 ° 2 θ.

Para determinar os teores e a composição química dos óxidos de Fe de baixa e alta cristalinidade, foram utilizados o método do oxalato de amônio 0,2 mol L<sup>-1</sup>, pH 3,0 (OAA) (McKeague, 1978) e o do ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (Mehra & Jackson, 1960), respectivamente, conforme detalhes apresentados por Melo et al. (2001b). Após as extrações, os teores de Fe e Al foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica.

Adicionalmente, os óxidos de Fe mais cristalinos (goethita - Gt e hematita - Hm) foram estudados por DRX em amostras da fração argila concentradas pela remoção de caulinita (Ct) e gibbsita (Gb) por meio da fervura com NaOH 5 mol L<sup>-1</sup>, pelo período de 1,5 h em banho-de-areia a 250 °C (Norrish & Taylor, 1961; Singh & Gilkes, 1991). Para evitar a dissolução de óxidos de Fe com alta substituição

isomórfica de Fe por Al (Kämpf & Schwertmann, 1982), foi acrescentado metassilicato de sódio pentaidratado (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>5H<sub>2</sub>O), de modo que a concentração final de Si na solução extratora fosse de 0,2 mol L<sup>-1</sup>. Para remover a sodalita formada [Na<sub>4</sub>Al<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(OH)], foram efetuadas duas lavagens do resíduo com 90 mL de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> (Norrish & Taylor, 1961) com tempo de contato de 10 min para cada lavagem (Singh & Gilkes, 1991). Após a lavagem para retirar o excesso de sal e secagem, o resíduo foi analisado por DRX (amostra não orientada) numa amplitude de 10 a 40 ° 2 θ e velocidade de 0,5 ° 2 θ/min. Utilizou-se NaCl como padrão interno para correção das distorções instrumentais (posição e largura a meia altura dos picos). A mistura (em torno de 50 mg g<sup>-1</sup>) foi feita triturando-se a amostra em almofariz na presença de NaCl.

A relação (R) entre Gt e Hm (R = Gt/Gt + Hm) foi estimada com base na área dos picos dos minerais, segundo Torrent & Cabedo (1986). Para quantificar a Hm e Gt na fração argila, promoveu-se a alocação do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtido com DCB nestes minerais, considerando a fórmula química, relação Gt/(Gt + Hm) e nível de substituição isomórfica de Fe por Al na estrutura (Netto, 1996, Melo et al., 2001b). A substituição isomórfica de Fe por Al (SI) na

estrutura da Hm e Gt foi estimada pela posição dos picos destes minerais. A posição dos picos de NaCl, em cada amostra, foi utilizada para corrigir os valores das posições dos picos da Hm e Gt. A SI na Gt foi calculada, segundo Schulze (1984), e, na Hm, segundo Schwertmann et al. (1979). O DMC da Hm e Gt foi calculado a partir da largura a meia altura (LMA) das reflexões (104) e (110) da Hm e (110), (130) e (111) da Gt, utilizando-se a equação de Scherrer (Klug & Alexander, 1954). Para obtenção da largura a meia altura corrigida, utilizou-se a equação ajustada por Melo et al. (2001b) a partir dos dados apresentados por Klug & Alexander (1954).

O DMC da Gb e da Ct foram calculadas a partir da LMA das reflexões (002), (110) e (001) em amostra desferrificada (tratadas com DCB), utilizando-se NaCl como padrão interno para obtenção do valor de  $\beta$ . De maneira análoga aos óxidos de Fe, o DMC foi obtido pela equação de Scherrer (Klug & Alexander, 1954).

O índice de cristalinidade da caulinita foi calculado a partir de DRX de amostras não orientadas, montadas em placas perfuradas, seguindo os procedimentos apresentados por Hughes & Brown (1979).

#### Análise termodiferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG)

As amostras da fração argila, tratadas com DCB, foram analisadas num derivatório SHIMADZU DTG-60, Simultâneus DTA-TG APPARATUS. A

interpretação qualitativa foi feita pelas características dos picos endotérmicos e exotérmicos dos minerais (ATD), e a quantificação da Ct e Gb foi feita de acordo com a redução de massa da amostra, em decorrência da desidroxilação dos minerais (ATG) (Jackson, 1979).

#### Análise estatística

Os dados das determinações químicas (teores totais de Si, Fe e Al) e mineralógicas foram submetidos à análise de correlação simples (Pearson), utilizando-se o programa SPSS for Windows 10.0.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### Granulometria dos solos

Em geral, a fração argila é o principal constituinte dos horizontes Bw1 e Bw2 dos solos (Quadro 2). Embora existam pequenas diferenças nos materiais de origem (rocha do LBw com maior teor de Si - Schneider, 1970) e no clima (IAPAR, 2000), os dois Latossolos apresentam textura muito argilosa, evidenciando a intensa alteração sofrida pelo material de origem.

Os teores de silte nos solos apresentaram-se elevados, com teor variando de 150 a 260 g kg<sup>-1</sup> (Quadro 2). Esses valores foram superiores aos encontrado por Netto (1996) em Latossolos

Quadro 2. Análise granulométrica e teor de carbono orgânico (CO) de amostras dos solos

Amostra	Perfil/classe	Horizonte	CO	Análise granulométrica <sup>(1)</sup>					Silt/argila
				A	S	AF	AG	AT	
1	P1 LBw	Bw1	13,0	770	190	20	20	40	0,24
2	P1 LBw	Bw2	3,3	760	190	20	30	50	0,25
3	P2 LBw	Bw1	13,6	760	190	20	30	50	0,25
4	P2 LBw	Bw2	5,1	770	150	40	40	80	0,19
5	P3 LBw	Bw1	13,6	780	180	20	20	40	0,23
6	P3 LBw	Bw2	4,5	760	200	10	30	40	0,26
7	P4 LBw	Bw1	19,0	760	210	30	30	60	0,28
8	P4 LBw	Bw2	8,8	680	260	40	20	60	0,38
9	P5 LVdf	Bw1	13,0	770	190	20	20	40	0,24
10	P5 LVdf	Bw2	5,1	760	190	30	20	50	0,25
11	P6 LVdf	Bw1	10,0	740	200	40	20	60	0,27
12	P6 LVdf	Bw2	4,5	750	190	30	30	60	0,25
13	P7 LVdf	Bw1	10,6	700	230	40	30	70	0,32
14	P7 LVdf	Bw2	7,5	680	200	70	50	120	0,29
15	P8 LVdf	Bw1	13,6	680	230	50	40	90	0,33
16	P8 LVdf	Bw2	8,8	680	250	40	60	100	0,38

<sup>(1)</sup> A = argila, S = silte, AF = areia fina, AG = areia grossa e AT = areia total.

originários do basalto da Região Sul do Brasil. Os maiores teores desta fração foram observados no horizonte Bw2 das partes mais baixas das toposseqüências (perfis 4 e 8), em razão, provavelmente, do menor estádio de intemperismo do solo localizado nesta posição do relevo. Outro fator que deve ser levado em consideração é a ineficiência do método de dispersão para solos com altos teores de óxidos de Fe e gibbsita, conforme observado por Melo et al. (2000). Embora não tenha sido analisada a constituição da fração silte, acredita-se que seja constituída, em grande parte, por partículas de minerais da fração argila com alta estabilidade, sendo cimentadas pelos óxidos de Fe e Al. Mesmo com esta limitação metodológica, os valores da relação silte/argila foram baixos (Quadro 2), sendo inferiores ao limite de 0,6 determinado para Latossolo de textura argilosa (Embrapa, 1999).

#### Teores totais de Si, Al e Fe

Os maiores teores de Si foram observados para as amostras do LBw (Quadro 3), evidenciando a característica básica intermediária do material de origem (Schneider, 1970). Verificou-se comportamento oposto para o Fe, com valores superiores para o LVdf, refletindo a riqueza do material mais básico em minerais ferromagnesianos. Já os valores para as relações molares  $ki = (SiO_2/Al_2O_3)$  e  $kr = (SiO_2/Al_2O_3 + Fe_2O_3)$  foram baixos, demonstrando avançado estádio de intemperismo desses solos. Valores semelhantes para estas relações foram reportados

pela Embrapa (1984) em áreas localizadas próximas às analisadas neste estudo.

De acordo com o limite proposto pela Embrapa (1999), de maneira geral, o LBw pode ser classificado como caulinítico ( $ki > 0,75$ ) e o LVdf como oxídico/gibbsítico ( $ki$  e  $kr < 0,75$ ) (Quadro 3). Os maiores valores de  $ki$  no LBw são atribuídos aos maiores teores de Si no material de origem e à menor ação da drenagem, representados pelo aumento na concentração do elemento nos horizontes mais profundos (com exceção do perfil 1) e nas áreas mais baixas da toposseqüência. Na descrição morfológica dos perfis, ficaram evidentes as reações de hidromorfismo no horizonte Bw2 do perfil 4 (Quadro 1). O enriquecimento de Si nos horizontes subsuperficiais também foi observado no trabalho de Clemente (2001).

#### Extração de óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade

A extração com Oxalato de Amônio Ácido (OAA), por ser um agente complexante, retira as formas de Al e Fe mal cristalizadas, principalmente a ferriiidrita (Schwertmann & Taylor, 1989). Este método também pode extrair aluminossilicatados amorfos (Jackson et al., 1986).

Para separar melhor os teores de Fe de baixa e alta cristalinidade, optou-se por apenas uma extração com OAA, conforme sugerido por outros autores (Ker, 1988; Melo, 1994). Os teores de  $Fe_2O_3$  e  $Al_2O_3$  menos cristalinos foram baixos em todas as

**Quadro 3. Teores totais de óxidos de silício, alumínio e ferro da fração argila de amostras dos solos**

Amostra	Perfil/classe	Horizonte	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	Relação molar <sup>(1)</sup>	
						$ki$	$kr$
1	P1 LBw	Bw1	138	182	172	1,6	1,1
2	P1 LBw	Bw2	128	371	219	1,0	0,8
3	P2 LBw	Bw1	133	324	171	0,9	0,7
4	P2 LBw	Bw2	121	347	208	1,0	0,8
5	P3 LBw	Bw1	125	367	174	0,8	0,7
6	P3 LBw	Bw2	118	365	193	0,9	0,7
7	P4 LBw	Bw1	111	376	217	0,9	0,8
8	P4 LBw	Bw2	89	331	313	1,6	1,4
9	P5 LVdf	Bw1	223	429	143	0,6	0,4
10	P5 LVdf	Bw2	197	373	144	0,6	0,5
11	P6 LVdf	Bw1	207	368	143	0,6	0,5
12	P6 LVdf	Bw2	209	357	152	0,7	0,5
13	P7 LVdf	Bw1	218	388	142	0,6	0,5
14	P7 LVdf	Bw2	208	335	130	0,7	0,5
15	P8 LVdf	Bw1	221	343	152	0,8	0,5
16	P8 LVdf	Bw2	192	381	205	0,9	0,7

<sup>(1)</sup>  $ki = 1,7 \times SiO_2/Al_2O_3$ ;  $kr = 1,7 \times SiO_2 / [Al_2O_3 + (0,64 \times Fe_2O_3)]$ .

amostras, variando de 1,0 a 2,5 g kg<sup>-1</sup> e de 3,5 a 5,1 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente (Quadro 4). Os baixos teores de materiais amorfos podem ser atribuídos ao alto grau de intemperismo do solo, favorecendo a maior cristalinidade dos minerais. O material menos cristalino foi constituído principalmente por Al (62,9 a 80,5 % do total de óxidos removidos - Quadro 4). Comportamento semelhante foi observado por Melo et al. (2001b) em solos originários de basalto. Os maiores teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amorfos no horizonte Bw1 estão associados aos maiores teores de C orgânico neste horizonte (Quadro 2), uma vez que a fração húmica tem efeito inibidor na cristalização dos óxidos de Fe (Kämpf & Schwertmann, 1983). Os perfis 3 e 4 (LBw) apresentaram maior teor total de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de baixa cristalinidade no horizonte Bw2, provavelmente por localizarem-se nas partes mais baixas da topossequência, área com drenagem mais limitada (Quadro 1).

#### Extração dos óxidos de ferro mais cristalinos (Hematita - Hm e Goethita - Gt)

Após ter sido descontado o teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OAA (a extração dos óxidos de Fe mais cristalinos) foi realizada em amostras da fração argila sem tratamento, utilizando o método do ditionito-citrato-bicarbonato - DCB, os teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais cristalinos variaram de 98,6 a 280,0 g kg<sup>-1</sup> (Quadro 5). Os maiores teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DCB foram obtidos para amostras do LVdf (amostras de 9 a 16),

evidenciando, mais uma vez, a riqueza do material de origem em minerais ferromagnesianos.

Na topossequência do LBw, o menor teor de Fe cristalino foi obtido para a amostra 8 (Quadro 5), localizada na parte mais baixa da topossequência, onde há maior grau de umidade no solo. Isso evidencia a relação existente entre o regime de umidade do solo e processo de desferrificação. Verificou-se, em campo, a presença de mosqueado e coloração variegada (10YR 7/3, 7,5YR 5/6, 2,5YR 5/8) neste horizonte (Quadro 1).

Os teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extraídos pelo DCB variaram de 26,4 a 64,0 g kg<sup>-1</sup> (Quadro 5). Esses valores foram altos, quando comparados aos encontrados por Ker (1988), em Latossolo Bruno, e por Melo et al. (2001b), em Latossolo Vermelho, ambos derivados de rochas eruptivas básicas. Os maiores teores de Al nos dois Latossolos localizaram-se nos horizontes Bw1, sendo atribuídos, provavelmente, ao maior nível de substituição isomórfica de Fe por Al na estrutura dos óxidos de Fe (Curi & Franzmeier, 1984).

Os valores da relação Feo/Fed foram baixos (inferiores ou iguais a 0,019) (Quadro 5) em razão do predomínio de formas mais cristalinas. Valores semelhantes para essa relação foram encontrados por outros autores (Kämpf et al., 1988b; Fontes & Weed, 1991; Santos, 1993; Melo, 1994; Melo et al., 2001b). No LBw, os maiores valores para a relação Feo/Fed foram observados nas amostras 7 e 8 (Quadro 5). No perfil 4, verificou-se maior teor de

**Quadro 4. Teores de óxidos de ferro e alumínio extraídos pelo oxalato ácido de amônio (OAA) da fração argila de amostras dos solos**

Amostra	Perfil/classe	Horizonte	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total <sup>(1)</sup>	Relação ao total <sup>(2)</sup>	
						Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
					g kg <sup>-1</sup>		%
1	P1 LBw	Bw1	4,5	1,7	6,1	27,0	73,0
2	P1 LBw	Bw2	3,6	1,0	4,7	21,9	78,1
3	P2 LBw	Bw1	5,2	1,6	6,8	23,4	76,6
4	P2 LBw	Bw2	4,0	1,0	4,9	19,5	80,5
5	P3 LBw	Bw1	4,0	1,3	5,3	24,8	75,1
6	P3 LBw	Bw2	4,1	1,3	5,4	23,7	76,3
7	P4 LBw	Bw1	4,9	2,1	7,0	30,4	69,6
8	P4 LBw	Bw2	5,1	1,9	7,0	26,7	73,3
9	P5 LVdf	Bw1	4,5	2,0	6,4	30,5	69,4
10	P5 LVdf	Bw2	3,6	1,8	5,3	33,1	66,9
11	P6 LVdf	Bw1	4,0	1,8	5,9	30,8	69,2
12	P6 LVdf	Bw2	3,5	1,3	4,8	27,4	72,6
13	P7 LVdf	Bw1	4,7	2,4	7,2	34,0	66,0
14	P7 LVdf	Bw2	4,4	2,3	6,7	33,8	66,2
15	P8 LVdf	Bw1	4,4	2,5	7,0	36,7	63,3
16	P8 LVdf	Bw2	4,0	2,3	6,3	37,1	62,9

<sup>(1)</sup>Total = soma dos óxidos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). <sup>(2)</sup>Participação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> em relação ao total (soma dos óxidos).

**Quadro 5. Teores de óxidos de ferro e alumínio extraídos pelo ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) da fração argila de amostras dos solos**

Amostra	Perfil/classe	Horizonte	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total <sup>(1)</sup>	Relação ao total <sup>(2)</sup>		Feo/Fed <sup>(3)</sup>
						Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1	P1 LBw	Bw1	61,0	177,3	238,3	25,6	74,4	0,009
2	P1 LBw	Bw2	34,0	125,5	159,5	21,3	78,7	0,008
3	P2 LBw	Bw1	55,0	187,0	242,0	22,7	77,3	0,009
4	P2 LBw	Bw2	28,0	133,0	161,0	17,4	82,6	0,007
5	P3 LBw	Bw1	64,0	180,0	244,0	26,2	73,8	0,007
6	P3 LBw	Bw2	34,0	154,0	188,0	18,1	81,9	0,008
7	P4 LBw	Bw1	52,2	125,0	177,2	29,5	70,5	0,017
8	P4 LBw	Bw2	35,0	98,6	133,6	26,2	73,8	0,019
9	P5 LVdf	Bw1	50,0	280,0	330,0	15,1	84,8	0,008
10	P5 LVdf	Bw2	29,7	224,0	253,7	11,7	88,3	0,008
11	P6 LVdf	Bw1	42,0	193,0	235,0	17,9	82,1	0,009
12	P6 LVdf	Bw2	26,4	254,0	280,4	9,4	90,6	0,005
13	P7 LVdf	Bw1	42,0	227,0	269,0	15,6	84,4	0,011
14	P7 LVdf	Bw2	42,0	265,0	307,0	13,7	86,3	0,009
15	P8 LVdf	Bw1	50,0	256,0	306,0	16,3	83,7	0,010
16	P8 LVdf	Bw2	47,0	236,0	283,0	16,6	83,4	0,008

<sup>(1)</sup>Total = soma dos óxidos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). <sup>(2)</sup>Participação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> em relação ao total (soma dos óxidos). <sup>(3)</sup>Relação entre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> OAA/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DCB.

CO (Quadro 2) e adensamento dos horizontes, ou seja, menor aeração, a qual favorece as formas amorfas (Melo, 1994). Outro fator que provavelmente dificultou a cristalização dos óxidos de Fe no horizonte Bw1 e Bw2 do perfil 4 foi o maior teor de Si (Quadro 3).

#### Composição mineralógica da fração argila

A fração argila dos Latossolos é constituída principalmente por Ct, Gb, Hm e Gt (Quadro 6). As variações nos teores destes minerais são atribuídas às diferenças na composição química e mineralógica dos materiais de origem, clima das áreas de amostragem, condições de drenagem e remoção de Si do solo.

A soma dos minerais ficou relativamente próxima a 1.000 g kg<sup>-1</sup>. De acordo com os difratogramas de raios X da fração argila, identificaram-se outros minerais: quartzo (amostras 1 a 16), maghemita (amostras 9 a 16), clorita (amostra 9), vermiculita com hidróxi entre camadas (VHE) (amostras 1, 2, 3, 4, 8, 10, 11, 14 e 15) e interestratificado VHE/clorita (amostras 5, 6, 7, 12 e 13). Os argilominerais 2:1 com Al interlamelar também foram encontrados em Latossolos Brunos do Sul do Brasil por outros autores (Lima, 1979; Palmieri, 1986; Ker, 1988). Antonello et al. (1984) atribuem a origem da VHE para alguns Latossolos do Paraná à intemperização dos feldspatos.

Segundo Schneider (1970), os plagioclásios, principal constituinte das rochas eruptivas básicas, são os mais importantes precursores da Ct. Os maiores teores de Ct foram obtidos no LBw, com teores variando de 373,3 a 574,3 g kg<sup>-1</sup> (Quadro 6). Verificou-se um acréscimo nos teores de Ct com a profundidade do solo, provavelmente graças à maior concentração de Si no horizonte Bw2 (Quadro 3). A remoção de Si dos horizontes superiores pela ação da drenagem pode ter concentrado o elemento no horizonte Bw2, principalmente onde ocorrem camadas adensadas e maior proximidade do lençol freático. Aparentemente, também se verificou um fluxo lateral de Si no LBw, com maior enriquecimento da Ct nos perfis inferiores da topossequência (amostras 7 e 8 – Quadro 6). O maior teor de Si na solução do solo facilita a recombinação do elemento com o Al para formação da Ct (Hsu, 1989). Comportamento semelhante foi verificado por Curi & Franzmeier (1984), trabalhando com uma topossequência de Latossolo Vermelho originado de basalto no Planalto Central do Brasil. No LVdf, os teores de Ct nas amostras ao longo da topossequência apresentaram-se semelhantes, provavelmente por causa da melhor condição de drenagem desta classe de solo em todas as posições da paisagem (Quadro 1).

Por outro lado, Os teores de Gb nos Latossolos variaram de 140,4 a 343,7 g kg<sup>-1</sup>, com maiores

Quadro 6. Composição mineralógica da fração argila de amostras dos solos<sup>(1)</sup>

Amostra	Perfil/classe	Horizonte	Ct	Gb	Hm	Gt	OAA	g kg <sup>-1</sup>	
								Total	
1	P1 LBw	Bw1	380	317	95	142	38	939	
2	P1 LBw	Bw2	464	301	116	81	18	967	
3	P2 LBw	Bw1	386	306	40	181	48	919	
4	P2 LBw	Bw2	522	258	86	105	18	966	
5	P3 LBw	Bw1	373	315	114	101	42	908	
6	P3 LBw	Bw2	462	326	124	61	21	979	
7	P4 LBw	Bw1	438	272	56	152	28	925	
8	P4 LBw	Bw2	574	140	30	127	30	879	
9	P5 LVdf	Bw1	294	322	309	*	38	932	
10	P5 LVdf	Bw2	365	341	268	*	23	979	
11	P6 LVdf	Bw1	313	322	284	*	25	924	
12	P6 LVdf	Bw2	373	325	261	*	35	964	
13	P7 LVdf	Bw1	351	301	265	33	29	949	
14	P7 LVdf	Bw2	335	323	240	60	35	965	
15	P8 LVdf	Bw1	344	275	304	9	23	939	
16	P8 LVdf	Bw2	374	314	220	45	42	959	

<sup>(1)</sup> Teores de Ct (Caulinita) e Gb (Gibbsita) determinados com base na perda de massa de amostra de argila por meio de análise termo gravimétrica (Jackson, 1979). Hm (Hematita) e Gt (Goethita) quantificadas com base no teor de  $Fe_2O_3$  ditionito-citrato-bicarbonato e características obtidas por difratometria de raios X (Netto, 1996; Melo et al., 2001b). OAA = Teor de minerais de baixa cristalinidade obtido pela remoção de material pela extração com oxalato de amônio ácido [(peso inicial da amostra - peso final da amostra)/peso inicial da amostra]\*1000.\* Mineral ausente.

valores no LVdf (Quadro 6). A formação da Gb é rápida, quando ocorre a separação do Si ligado ao Al e, ou, remoção do Si pela ação da água (Hsu, 1989).

O principal fator para determinar o predomínio da Hm na fração argila é o alto teor de minerais ferromagnesianos no material de origem (Almeida, 1979), o que justifica o maior teor do mineral no LVdf (amostra 9 a 16). Já no LBw, de maneira geral, verificou-se o predomínio de Gt, principalmente no horizonte Bw1, favorecido pelo maior teor de matéria orgânica (Quadro 2) e menor temperatura média anual (IAPAR, 2000). O maior teor de Gt do horizonte Bw2 deste solo foi observado na amostra 8 (Quadro 6), localizada na parte mais baixa da topossequência, onde o teor de água foi maior (Quadro 1), provocando a remoção parcial do Fe (menor  $Fe_2O_3$ -DCB – Quadro 5). Estas condições são mais favoráveis à formação da Gt (Schwertmann, 1988).

#### Características cristalográficas dos óxidos de ferro (Hm e Gt)

Com base nas características dos óxidos de Fe, obtidas a partir dos difratogramas de raios X (Quadro 7), verificou-se o efeito do material de origem na relação Gt/(Gt + Hm) da fração argila, uma vez que as correlações entre  $Fe_2O_3$ -total e  $Fe_2O_3$ -DCB com esta relação foram negativas e

significativas a 0,05 ( $r = -0,89^{**}$  e  $-0,78^{**}$ , respectivamente).

A distância interplanar (d) dos óxidos de Fe, em várias direções, foi corrigida utilizando o NaCl como padrão interno (Quadro 7). A maior dificuldade para medir a posição exata dos picos foi para a Gt (130) e para a Hm (104), dada a proximidade dessas reflexões. O diâmetro médio do cristal (DMC), de um mesmo mineral, fornece informações sobre o hábito de crescimento dos cristais (Netto, 1996). No presente trabalho, a Gt das amostras 13, 14, 15 e 16, do LVdf, e 6 do LBw, apresentaram maiores valores de DMC na direção (111) que na direção (110), o que pode estar evidenciando formato acicular do mineral, conforme observações de Amarasinghe et al., (1988). Por sua vez, as amostras 3, 4 e 7 do LBw comportaram-se opostamente, ou seja, o DMC (111) foi menor que o DMC (110). Resultados semelhantes foram obtidos por Fontes & Weed (1991) e Netto (1996). Já a Gt das amostras 1, 2, 5 e 8 do LBw demonstrou proximidade de valores entre o DMC (111) e DMC (110), indicando formato isodimensional, bastante comum para o mineral em solos dos trópicos úmidos (Schwertmann & Kämpf, 1985). Já a Hm apresentou valores de DMC na direção (110) superiores aos do DMC (104), revelando a forma de placa, normalmente encontrada nas hematitas sintéticas (Schwertmann et al., 1979) e Hm de solo (Fontes & Weed, 1991). Na maioria das amostras,

a Hm apresentou maior tamanho que a Gt, principalmente na direção (110), concordando com os resultados obtidos por outros autores (Curi & Franzmeier, 1984; Melo et al., 2001b).

Os valores de substituição isomórfica (SI) de Fe por Al na estrutura da Gt variaram de 140 a 310 mmol mol<sup>-1</sup>, com média de 225 mmol mol<sup>-1</sup>, enquanto, para a Hm, os valores ficaram entre 27 e 150 mmol mol<sup>-1</sup>, com média de 88 mmol mol<sup>-1</sup> (Quadro 7). Embora este fenômeno tenha maior importância na Gt, não se observou correlação significativa entre teor de Al extraído pelo DCB e SI no mineral ( $r = 0,14$ ).

A presença do Al na estrutura da Gt normalmente diminui o tamanho e o grau de cristalinidade do mineral, que podem ser indicados pelos valores de DMC e LMH. Menores valores de LMH (111) estão associados à Gt de maior grau de cristalinidade, com menor presença de Al na estrutura (Fitzpatrick & Schwertmann, 1982). Contudo, não houve correlação entre DMC (111) e LMH (111) com SI na Gt ( $r = -0,27$  e  $0,20$ , respectivamente). O maior grau de cristalinidade da Gt (menor LMH) foi observado no LVdf (amostras 13 a 16) (Quadro 7), possivelmente influenciado pelo maior teor de Fe total nestes horizontes ( $r$  entre Fe total e LMH (111) para as amostras de 13 a 16 =  $-0,72^{**}$ ).

De maneira geral, não houve variação consistente nos valores dos atributos cristalográficos (d, DMC,

LMH e SI) da Hm e Gt, considerando a profundidade do solo e a posição do perfil na topossequência (Quadros 1 e 7).

#### Características cristalográficas da caulinita e gibbsita

As distorções do aparelho de DRX sobre as características cristalográficas da Ct e Gb foram corrigidas com o uso de NaCl como padrão interno. Os valores de d(001) para a Ct variaram de 0,714 a 0,729 nm (Quadro 8), com média de 0,721 nm, sendo semelhantes entre os dois Latossolos. Normalmente, as variações nos valores de d(001) são promovidas pela entrada de Fe e outros elementos na estrutura e estão relacionadas com o tamanho da Ct, onde partículas pequenas tendem a apresentar maiores valores de d(001) (Koppi & Skjemstad, 1981). Contudo, neste trabalho, o coeficiente de correlação entre d(001) e DMC (001) foi baixo e não-significativo ( $r = 0,29$ ). Tettenhorst & Corbató (1986) também não observaram associação entre tamanho de partícula e valor de d(001).

Os valores de DMC (001) da Ct variaram de 12,1 a 19,8 nm (Quadro 8), sendo semelhantes aos valores dos óxidos de Fe (Quadro 7), comportamento também observado por Netto (1996). Os valores de DMC (001) da Ct ficaram próximos aos obtidos por Melo et al. (2001a) em Latossolo Vermelho originado de basalto, em região de clima tropical úmido. O DMC (001) e o

**Quadro 7. Largura a meia altura (LMH) e distância interplanar (d) corrigidas, diâmetro médio do cristal (DMC), substituição isomórfica de ferro por alumínio (SI) na goethita (Gt) e hematita (Hm) e relação Gt/(Gt + Hm) para a fração argila de amostras dos solos<sup>(1)</sup>**

Amostra	Perfil/classe	Hor.	d-corrigido					Gt/(Gt + Hm)	DMC					LMG	SI	
			Gt (110)	Gt (111)	Gt (130)	Hm (104)	Hm (110)		Gt (110)	Gt (111)	Gt (130)	Hm (104)	Hm (110)	Gt (111)	Gt (110)	SI
			nm						nm					° 2θ		
1	P1 LBw	Bw1	0,416	0,242	0,266	0,269	0,250	0,60	14,0	12,3	23,7	17,2	17,9	0,79	310	138
2	P1 LBw	Bw2	0,416	0,242	0,266	0,269	0,251	0,41	15,3	17,8	23,3	17,9	23,6	0,60	254	113
3	P2 LBw	Bw1	0,410	0,241	nd	0,268	0,251	0,82	15,1	8,6	nd	19,8	23,2	1,1	197	39
4	P2 LBw	Bw2	0,417	0,242	nd	0,268	0,251	0,55	19,9	15,9	nd	28,9	39,9	0,7	260	100
5	P3 LBw	Bw1	0,417	0,243	0,265	0,269	0,250	0,47	13,6	10,3	63,3	14,5	14,3	0,9	197	150
6	P3 LBw	Bw2	0,417	0,245	0,267	0,269	0,251	0,33	14,3	30,5	26,7	12,3	14,9	0,45	140	76
7	P4 LBw	Bw1	0,416	0,249	0,269	0,270	0,250	0,73	17,5	11,3	18,9	22,5	29,1	0,85	240	150
8	P4 LBw	Bw2	0,416	0,243	0,267	0,269	0,251	0,81	9,1	10,4	34,6	25,0	25,0	0,90	254	27
9	P5 LVdf	Bw1	*	*	*	0,269	0,251	0,00	*	*	*	16,4	19,8	*	*	138
10	P5 LVdf	Bw2	*	*	*	0,269	0,250	0,00	*	*	*	20,9	23,6	*	*	150
11	P6 LVdf	Bw1	*	*	*	0,269	0,251	0,00	*	*	*	18,5	23,3	*	*	101
12	P6 LVdf	Bw2	*	*	*	0,268	0,251	0,00	*	*	*	17,4	22,6	*	*	113
13	P7 LVdf	Bw1	0,416	0,241	nd	0,269	0,250	0,11	17,1	30,4	nd	23,3	24,5	0,43	310	138
14	P7 LVdf	Bw2	0,414	0,243	nd	0,269	0,251	0,22	17,1	23,4	nd	17,6	26,7	0,50	140	88
15	P8 LVdf	Bw1	0,415	0,243	nd	0,268	0,250	0,03	16,9	66,3	nd	14,1	24,7	0,30	197	125
16	P8 LVdf	Bw2	0,417	0,244	nd	0,269	0,250	0,17	16,7	44,9	nd	17,4	27,0	0,35	197	113

<sup>(1)</sup> Largura a meia altura e distância interplanar corrigidas usando NaCl como padrão interno. Relação Gt/(Hm + Gt), DMC e SI calculados com base nos difratogramas de raios X. \* não detectado e nd não determinado pela baixa intensidade da reflexão.

**Quadro 8. Características com base nos difratogramas de raios X e temperatura de desidroxilação da caulinita da fração argila de amostras dos solos<sup>(1)</sup>**

Amostra	Perfil/classe	Horizonte	d(001)	d(002)	LMH (001)	DMC (001)	NMC (001)	ICHB	TD
			nm	nm	° 2θ	nm			°C
1	P1 LBw	Bw1	0,725	0,357	0,70	14,2	19,5	9,0	500
2	P1 LBw	Bw2	0,724	0,356	0,55	19,8	27,4	9,1	507
3	P2 LBw	Bw1	0,719	0,357	0,85	12,1	16,8	9,9	495
4	P2 LBw	Bw2	0,721	0,357	0,64	15,8	21,9	9,9	511
5	P3 LBw	Bw1	0,721	0,352	0,60	16,9	23,5	8,3	500
6	P3 LBw	Bw2	0,714	0,358	0,70	14,2	19,8	8,5	500
7	P4 LBw	Bw1	0,724	0,357	0,70	13,7	18,9	8,8	499
8	P4 LBw	Bw2	0,728	0,358	0,70	13,9	19,1	8,2	506
9	P5 LVdf	Bw1	0,727	0,353	0,70	13,7	18,8	6,5	500
10	P5 LVdf	Bw2	0,716	0,356	0,65	15,1	21,1	6,9	490
11	P6 LVdf	Bw1	0,724	0,356	0,60	19,2	26,5	7,1	500
12	P6 LVdf	Bw2	0,724	0,356	0,65	16,1	22,2	7,2	499
13	P7 LVdf	Bw1	0,723	0,357	0,75	12,8	17,7	7,2	495
14	P7 LVdf	Bw2	0,729	0,356	0,60	14,6	20,0	5,7	490
15	P8 LVdf	Bw1	0,728	0,355	0,56	19,8	27,1	7,7	500
16	P8 LVdf	Bw2	0,716	0,353	0,80	12,5	17,4	7,4	504

<sup>(1)</sup> d(001), d(002) e LMH (001) = distância interplanar e largura a meia altura corrigidas pelo uso do NaCl como padrão interno, DMC (001) = diâmetro médio do cristal, NMC = número médio de camadas [DMC(001)/d(001)], ICHB = índice de cristalinidade de Hughes & Brown (Hughes & Brown, 1979), TD = temperatura de desidroxilação determinada pela análise térmica diferencial.

número médio de camadas (NMC) da Ct apresentaram comportamento semelhante nos dois Latossolos (Quadro 8). Os resultados apresentados por Melo et al. (2001a) demonstraram que o crescimento da Ct é favorecido pela menor interferência de partículas orgânicas. No presente estudo, não houve correlação entre teor de CO e valores de DMC ( $r = 0,12$ ).

O índice de cristalinidade de Hughes & Brown (ICHB) (Hughes & Brown, 1979) da Ct dos Latossolos apresentou valores entre 5,7 e 9,9 (Quadro 8). Esses valores de ICHB são baixos em relação a Ct de clima temperado e Ct padrão (Singh & Gilkes, 1992). Melo et al. (2001a) obtiveram valores para o ICHB da Ct de Latossolos no Brasil originário de basalto entre 11,4 e 12,2. A baixa cristalinidade da Ct é típica para minerais com alto grau de desordem estrutural (Hughes & Brown, 1979), provocadas por defeitos no empilhamento das camadas do mineral (crescimento na direção Z) e interestratificação com outros minerais (Plançon & Zacarie, 1990). A redução na cristalinidade e o aumento da área superficial da Ct também podem ser decorrentes da presença de Fe na estrutura do mineral (Mestdagh et al., 1980). Dentre os perfis estudados, os menores índices de cristalinidade foram verificados nas amostras de 9 a 16 (Quadro 8), pertencentes ao LVdf, os quais apresentaram maiores teores de Fe total (Quadro 3). O tamanho das partículas de Ct (DMC) não apresentou correlação com ICHB. Quanto maior o grau de cristalinidade

maior a temperatura necessária para desidroxilação do mineral ( $r = 0,79^{**}$ ). Desta forma, as amostras pertencentes ao LVdf apresentaram as menores temperaturas de desidroxilação (TD) (Quadro 8).

Os valores de DMC (002) da Gb oscilaram de 51,8 a 115,3 nm, com valor médio de 83,6 nm (Quadro 9), indicando maior tamanho do mineral em relação aos óxidos de Fe (Quadro 7). Outros autores, utilizando a mesma técnica de determinação do DMC, encontraram resultados semelhantes (Netto, 1996; Melo et al., 2001a). As amostras 7 e 8 (LBw) apresentaram os menores valores de DMC para a Gb (Quadro 9) e maior teor de Si total (Quadro 3).

O DMC (110) da Gb apresentou correlação negativa com teor de Si total e relações  $ki$  e  $kr$  ( $r = -0,63^{**}, -0,66^{**}$  e  $-0,71^{**}$ , respectivamente). Dessa forma, solos com maior grau de intemperismo apresentaram maiores cristais de Gb. A formação e o crescimento dos cristais de Gb são favorecidos pela baixa concentração de Si no solo (Hsu, 1989). Com relação à forma das partículas da Gb, Mesquita Filho & Torrent (1993) encontraram formato subarredondado com diâmetro de aproximadamente 75 nm em Gb de solos do Cerrado brasileiro. Netto (1996) dividiu o diâmetro (DMC 110) pela altura (DMC 002) e obteve valor aproximado de 0,7, evidenciando o formato prismático para o mineral. No entanto, Melo et al. (2001a), utilizando técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica, encontraram formato de pequenas placas retangulares para Gb

de diferentes classes de solo do Brasil. A relação DMC (110)/DMC (002) (Quadro 9) mostra valores iguais ou próximos a 0,2, o que leva ao igual formato de placas para Gb. De forma similar ao observado para a Ct, as maiores partículas da Gb necessitaram de maior temperatura para serem desidroxiladas ( $r$  entre DMC e TD = 0,70\*\*). Melo et al. (2001b) observaram relação entre os valores de TD e teores de Gb, a qual não foi observada neste trabalho.

## CONCLUSÕES

1. O teor de Si nas rochas basálticas e a posição dos perfis na paisagem foram importantes na definição da mineralogia da fração argila, com predomínio de óxidos de Al e Fe (gibbsita e hematita) no Latossolo Vermelho distroférreo (LVdf). Verificaram-se também maiores teores de SiO<sub>2</sub> total e de caulinita (Ct) nos horizontes mais profundos (Bw2) e nos perfis mais baixos na topossequência do Latossolo Bruno ácrico (LBw).

2. Em virtude do elevado grau de intemperismo dos solos, os teores de óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade foram inexpressivos. A única exceção foi para o perfil 4 do LBw (ponto mais baixo da topossequência), em que a maior presença de água, associada à drenagem limitada, favoreceu os maiores teores destes minerais e os menores teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

obtido com a extração com ditionito-citrato-bicarbonato (óxidos de Fe mais cristalinos).

3. De maneira geral, não houve variação consistente nos valores dos atributos cristalográficos da hematita e goethita de acordo com a profundidade do solo e posição do perfil na topossequência. Os menores índices de cristalinidade da Ct foram verificados nas amostras do LVdf, associados ao maior teor de Fe total no solo ( $r$  = 0,79\*\*). Os maiores teores de Si total no perfil 4 do LBw também dificultaram a formação e o crescimento da gibbsita [menor valor do diâmetro médio do cristal no domínio (110)].

## LITERATURA CITADA

- ALMEIDA, J.R. Cronocromosequência de solos originários de rochas pelíticas do grupo Bambuí. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 1979. 150p. (Tese de Mestrado)
- AMARASIRIWARDENA, D.D.; BOWEN, L.H. & WEED, S.B. Characterization and quantification of aluminum-substituted hematite-goethite mixtures by x-ray diffraction and infrared and mossbauer spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52:1179-1186, 1988.
- ANTONELLO, L.L. Gênese de uma sequência de solos de rochas alcalinas do maciço do Itatiaia, RJ; Mineralogia geoquímica e micromorfologia. Rio de Janeiro, Universidade Federal de Rio de Janeiro, 1983. 178p. (Tese de Doutorado)

**Quadro 9. Características com base nos difratogramas de raios X e temperatura de desidroxilação da gibbsita da fração argila de amostras dos solos<sup>(1)</sup>**

Amostra	Perfil/classe	Horizonte	d(002)	d(110)	LMH (002)	LMH (110)	DMC (002)	DMC (110)	R1	TD
			nm	nm	° 2 0	nm	nm	nm		°C
1	P1 LBw	Bw1	0,485	0,436	0,335	0,778	58,7	12,4	0,20	272
2	P1 LBw	Bw2	0,483	0,438	0,283	0,535	92,9	20,9	0,22	280
3	P2 LBw	Bw1	0,486	0,436	0,394	0,740	65,2	15,1	0,23	272
4	P2 LBw	Bw2	0,484	0,438	0,288	0,599	86,9	17,6	0,20	281
5	P3 LBw	Bw1	0,485	0,438	0,320	0,698	56,2	13,9	0,24	272
6	P3 LBw	Bw2	0,485	0,437	0,297	0,592	88,0	18,3	0,20	283
7	P4 LBw	Bw1	0,484	0,437	0,320	0,850	56,2	10,8	0,19	267
8	P4 LBw	Bw2	0,484	0,438	0,340	1,180	51,8	7,3	0,14	268
9	P5 LVdf	Bw1	0,485	0,436	0,299	0,600	68,2	17,1	0,25	280
10	P5 LVdf	Bw2	0,485	0,437	0,323	0,580	54,8	18,0	0,33	280
11	P6 LVdf	Bw1	0,484	0,436	0,319	0,548	98,5	22,7	0,23	273
12	P6 LVdf	Bw2	0,484	0,437	0,289	0,503	115,3	24,8	0,21	286
13	P7 LVdf	Bw1	0,484	0,437	0,296	0,698	83,6	14,3	0,17	273
14	P7 LVdf	Bw2	0,485	0,436	0,320	0,499	59,7	23,2	0,38	274
15	P8 LVdf	Bw1	0,485	0,438	0,298	0,558	86,9	20,1	0,23	277
16	P8 LVdf	Bw2	0,485	0,438	0,310	0,545	57,1	19,3	0,33	273

<sup>(1)</sup> d(002), d(110) e LMH (002) e LMH (110) = distância interplanar e largura a meia altura corrigidas pelo uso do NaCl como padrão interno. DMC (002) e DMC (110) = diâmetro médio do cristal. R1 relação com base nos valores de DMC = DMC(110)/DMC(002). TD = temperatura de desidroxilação determinada pela análise térmica diferencial.

- ANTONELLO, L.L.; MOLLER, R.M.F.; MONIZ, A.C. & DURIEZ, M.A. Mineralogia de argilas de horizontes B de Latosols do Sudeste e Sul do Brasil. In: EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - SERVIÇO NACIONAL DE LEVANTAMENTO E CONSERVAÇÃO DE SOLOS. Investigações coligadas em variedades selecionadas de Latossolos do Brasil Sudeste e Sul. Rio de Janeiro, 1984. p.32-67.
- BESOAIN, E. Mineralogia de arcillas de suelos. San José, Instituto Interamericanos de Cooperativas para la Agricultura, 1985. 1205p.
- BIGARELLA, J.J.; BECKER, R.D. & SANTOS, G.F. Estrutura e origem das paisagens tropicais e subtropicais. Fundamentos geológico-geográficos alteração química e física das rochas. In: BECKER, R.D., ed. Relevo cárstico e dômico. Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina, 1994. p.31-76.
- CARVALHO, W.A. Relações entre relevo e solos da bacia do Rio Capivara – município de Botucatu, SP. Botucatu, Universidade Estadual de São Paulo, 1981. 193p. (Tese de Livre Docência)
- CLEMENTE, C.A. Intemperismo de riolitos e riadacitos da formação Serra Geral (jurássico-cretáceo, das regiões sul e sudeste do Brasil. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2001. 216p. (Tese de Livre Docência)
- CURI, N. & FRANZMEIER, D.P. Toposequence of Oxisols from the Central Plateau of Brazil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:341-346, 1984.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Paraná Tomo I. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, Londrina, 1984. Tomo I. 413p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. 2<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. Rio de Janeiro. Sistema Brasileiro de classificação de solos. Brasília, Serviço de Produção de Informação, 1999. 412p.
- 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. I. Mineralogy. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55:1143-1149, 1991.
- GEE, G.W. & BAUDER, J.W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A., ed. Methods of soil analysis. 2.ed. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.383-412.
- HSU, P.H. Aluminium oxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.331-378.
- HUGHES, J.C. & BROWN, G. A crystallinity index for soil kaolinite and its relation to parent rock, climate and soil maturity. *J. Soil Sci.*, 30:557-563, 1979.
- INSTITUTO DE PESQUISA AGROPECUÁRIA DO PARANÁ - IAPAR. Cartas climáticas do Paraná. Londrina, v.1.0, 2000. 1 CD ROOM.
- JACKSON, M.L. Soil chemical analysis - Advanced course. Madison, Prentice-Hall, 1979. 895p.
- JACKSON, M.L.; LIM, C.H. & ZELAZNY, L.W. Oxides, hydroxides, and aluminosilicates. In: KLUTE, A., ed. Methods of soil analysis. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.101-150.
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5 M NaOH concentration treatment for iron oxides in solis. *Clays Clay Miner.*, 30:40-408, 1982.
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequence in Southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. *Geoderma*, 29:27-39, 1983.
- KÄMPF, N.; KLANT, E. & SCHNEIDER, P. Óxidos de ferro em Latossolos do Brasil Sudeste e Sul. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APITDÃO AGRÍCOLA, 3., Rio de Janeiro, 1988. Anais. Curitiba, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Serviço Nacional de Levantamento e Classificação do Solo, 1988a. p.153-183.
- KÄMPF, N.; RESENDE, M. & CURI, N. Iron oxides in Brazilian soils. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 8., Curitiba, 1988. Anais. Curitiba, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Universidade Federal do Paraná, 1988b. p.71-77.
- KER, J.C. Caracterização química, física, mineralógica e micromorfológica de solos brunos subtropicais. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1988. 148p. (Tese de Mestrado)
- KER, J.C. Mineralogia, sorção e desorção de fosfato, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1995. 181p. (Tese de Doutorado)
- KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York, John Wiley & Sons, 1954. 716p.
- KOPPI, A.J. & SKJEMSTAD, J.O. Soil kaolins and their genetic relationships in southeast Queensland. *J. Soil Sci.*, 32:661-672, 1981.
- LEMOS, R.C. & SANTOS, R.D. Manual de descrição e coleta de solo no campo. 3.ed. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1996. 84p.
- LIMA, V.C. Caracterização e classificação de solos derivados de eruptivas básicas do terceiro planalto paranaense. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1979. 249p. (Tese de Doutorado)
- MAACK, R. Geografia física do Estado do Paraná. Curitiba, 1968. 350p.
- McKEAGUE, J.A. Manual on soil sampling and methods of analysis. Ottawa, Canadian Society of Soil Science, 1978. 212p.

- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.*, 7:317-327, 1960.
- MELO, V.F. Relação entre a reserva de solos e a produção e nutrientes em povoamentos de *Eucalyptus saligna* Smith, no Rio Grande do Sul. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1994. 145p. (Tese de Mestrado)
- MELO, V.F.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F. & SCHAEFER, C.E.G.R. Potássio e magnésio em minerais das frações areia e silte de diferentes solos. *R. Bras. Ci. Solo*, 24:269-284, 2000.
- MELO, V.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F. & FONTES, M.P.F. Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich Brazilian soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65:1324-1333, 2001a.
- MELO, V.F.; FONTES, M.P.F.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B. & SCHAEFER, C.E.G.R. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos. *R. Bras. Ci. Solo*, 25:19-32, 2001b.
- MESQUITA FILHO, M.V. & TORRENT, J. Phosphate sorption as related to mineralogy of a hidrosequence of soils from the cerrado region (Brazil). *Geoderma*, 58:107-123, 1993.
- MESTDAGH, M.M.; VIELVOYE, L. & HERBILLON, A.J. Iron in kaolinite: II. The relationship between kaolinite crystallinity and iron content. *Clay Miner.*, 15:1-13, 1980.
- NETTO, A.R. Influência da mineralogia da fração argila sobre propriedades físico-químicas de solos brasileiros. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1996. 144p. (Tese de Mestrado)
- NORRISH, K. & TAYLOR, M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. *J. Soil Sci.*, 12:294-306, 1961.
- 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. 259p. (Tese de Doutorado)
- PAVAN, M.A.; BLOCH, M.F.; ZEMPUSKI, H.C.; MIYAZAWA, M. & ZOCOLER, D.C. Manual de análise química do solo e controle de qualidade. Londrina, IAPAR, 1992. (Circular, 76)
- PLANÇON, A. & ZACHARIE, C. An expert system for the structural characterization of kaolinites. *Clay Miner.*, 25:249-261, 1990.
- SANTOS, A.R. Caracterização mineralógica e avaliação da reserva mineral de alguns nutrientes, em solos sob eucalipto, da região do Vale do Rio Doce. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1993. 97p. (Tese de Mestrado)
- SCHNEIDER, A.W. Vulcanismo basáltico da bacia do Paraná: perfil Foz do Iguaçu – Serra da Esperança. In: CONGRESSO BRASILEIRO GEOLOGIA, 26., Brasília, 1970. Anais. Brasília, Sociedade Brasileira de Geologia, 1970. p.211-217.
- SCHULZE, D.G. The influence of aluminium on iron oxides. VIII – Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. *Clays Clay Miner.*, 32:36:44, 1984.
- SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R.W.; TAYLOR, R.M. & LEWIS, D.G. The influence of aluminium on iron oxides. Preparation and properties of Al-substituted hematites. *Clays Clay Miner.*, 29:269-276, 1979.
- SCHWERTMANN, U. & KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of Southern and Central Brazil. *Soil Sci.*, 139:344-350, 1985.
- SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.380-427.
- SCHWERTMANN, U. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. In: STUCKI, J.W.; GOODMAN, B.A. & SCHWERTMANN, V. Iron in soils and clay minerals. Dordrecht, Reidel Publishing Company, 1988. p.267-308.
- SINGH, B. & GILKES, R.J. Concentration of iron oxides from soil clays by 5 M NaOH treatment: The complete removal of sodalite and kaolin. *Clay Miner.*, 26:463-472, 1991.
- SINGH, B. & GILKES, R.J. Properties of soil kaolinites from South-Western Australia. *J. Soil Sci.*, 43:645-667, 1992.
- TETTENHORST, R.T. & CORBATÓ, C.E. Properties of a sized an ground kaolinite. *Clay Clay. Miner.*, 21:971-976, 1986.
- TORRENT, J. & CABEDO, A. Sources of iron oxides in reddish brown soil profiles from calcarenous in Southern Spain. *Geoderma*, 37:5766, 1986.
- WHITTIG, L.D. & ALLARDICE, W.R. X ray diffraction techniques. In: KLUTE, A., ed. Methods of soil analysis. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.331-362.