



Revista Brasileira de Ciência do Solo

ISSN: 0100-0683

revista@sbcs.org.br

Sociedade Brasileira de Ciência do Solo  
Brasil

Coelho, M. R.; Vidal-Torrado, P.

Caracterização e gênese de perfis plúnticos desenvolvidos de arenito do Grupo Bauru: II - mineralogia

Revista Brasileira de Ciência do Solo, vol. 27, núm. 3, 2003, pp. 495-507

Sociedade Brasileira de Ciência do Solo

Viçosa, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=180218486011>

- 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

# **CARACTERIZAÇÃO E GÊNESE DE PERFIS PLÍNTICOS DESENVOLVIDOS DE ARENITO DO GRUPO BAURU. II - MINERALOGIA<sup>(1)</sup>**

**M. R. COELHO<sup>(2)</sup> & P. VIDAL-TORRADO<sup>(3)</sup>**

## **RESUMO**

Nas paisagens do norte e oeste do estado de São Paulo, plintita e petroplintita constituem feições que se repetem com frequência sobre os arenitos cretácicos da Formação Adamantina (Grupo Bauru). Com o objetivo de avaliar as características mineralógicas desses materiais e estudar sua gênese, selecionaram-se dois perfis de solos representativos da paisagem local e constituídos por feições plínticas, petroplínticas e mosqueados. O estudo foi realizado na baixa meia encosta de uma vertente situada na Estação Experimental de Agronomia de Pindorama, do Instituto Agrônomo (IAC), região norte do estado de São Paulo. Com base nas observações em microscópio de varredura e microanálise pontual realizadas em glêbulas selecionadas, bem como nas análises mineralógicas da fração argila desferrificada e dos óxidos de ferro de todos os horizontes dos perfis estudados, constatou-se que caulinita, hematita e goethita são os principais constituintes da fração argila dos nódulos e horizontes estudados. Os minerais mica, gibbsita e anatásio complementam a mineralogia da fração argila das glêbulas, assemelhando-se em constituição ao material interglébular e aos demais horizontes dos perfis. Quartzo, feldspatos potássicos, traços de feldspatos sódicos e ilmenita foram identificados como componentes da fração silte e areia dos nódulos. A presença constante de minerais alteráveis nas glêbulas petroplínticas é evidência de que a gênese desses materiais está relacionada com a ferruginização do saprolito. Este fato, associado aos baixos teores de Al na estrutura dos óxidos de ferro das glêbulas, evidencia sua formação em condições hidromórficas, supostamente relacionadas com a solubilização e mobilização do ferro ferroso, lixiviado da paisagem a montante e reprecipitado na zona de vadosa, onde os maiores potenciais de oxidação favoreceram a segregação e a precipitação do ferro.

**Termos de indexação:** gênese de solos, petroplintita, plintita, óxidos de ferro, substituição isomórfica de Fe por Al.

---

<sup>(1)</sup> Parte da Tese de Mestrado do primeiro autor, apresentada ao curso de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" – ESALQ/USP. Recebido para publicação em abril de 2002 e aprovado em março de 2003.

<sup>(2)</sup> Pesquisador do Centro Nacional de Pesquisa em Solos, Embrapa Solos. Rua Jardim Botânico 1024, Jardim Botânico, CEP 22460-000 Rio de Janeiro (RJ). E-mail: mrcoelho@cnpq.embrapa.br

<sup>(3)</sup> Professor do Departamento de Ciência do Solo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" – ESALQ/USP. Caixa Postal 09, CEP 13.418-900 Piracicaba (SP). Bolsista do CNPq. E-mail: pablo@carpa.ciagri.usp.br

**SUMMARY:** *CHARACTERIZATION AND GENESIS OF PLINTHIC PROFILES DEVELOPED ON SANDSTONE (BAURU GROUP). II - MINERALOGICAL PROPERTIES*

*In northern and western landscapes of São Paulo State, plinthite and petroplinthite are features observed commonly above the cretaceous Adamantina Formation sandstones (Bauru Group). Two representative soil profiles with plinthic, petroplinthic and mottling features were selected in the local landscape to evaluate the mineralogical characteristics and to study their formation. The study was carried out at the foot of a mountainside in the Experimental Station Pindorama of the Agronomic Institute Campinas (IAC), in the north of São Paulo State, Brazil. Scanning microscopy and pontual microanalysis of selected glaebules, as well as the mineralogical analyses of the ironfree clay fraction and the iron oxides of all studied soil profiles were carried out. It was concluded that the main clay fraction minerals of the nodules and the soil are kaolinite, hematite, and goethite. Mica, gibbsite, and anatase also contribute to the mineralogy of the clay fraction of these glaebules, being similar in composition to the surrounding soil material of the profiles. The silt and sand fraction of the nodules is composed by quartz, potassium feldspars, traces of sodium feldspars, and ilmenite. The constant presence of weatherable minerals in the petroplinthic glaebules clearly indicates that the formation of these features was related to iron segregation in the saprolite. This phenomenon, associated with low levels of aluminum in the structure of the glaebules iron oxides suggests their formation under hydromorphic conditions. The hydromorphic environment is probably related to the solubilization and mobilization of ferrous iron that was removed from the upper landscape and precipitated into the vadose zone, where oxidative conditions were favorable for iron segregation and precipitation.*

*Index terms: soil genesis, petroplinthite, plinthite, laterite, iron oxides.*

## INTRODUÇÃO

Os estudos que avaliam a composição e as transformações mineralógicas dos materiais plínticos, petroplínticos e dos solos associados possibilitam um melhor entendimento da evolução dos sistemas de intemperismo já que os minerais são indicadores da extensão em que os diferentes processos têm atuado nas paisagens atuais.

Essas feições ferruginosas são de ocorrência comum nos solos sob domínio do Arenito Bauru, Formação Adamantina, regiões Norte e Oeste do estado de São Paulo. Distribuem-se em diferentes posições da paisagem, com variados padrões morfológicos e formas de ocorrência, refletindo a diversidade de processos pedogenéticos ocorrentes durante a evolução das paisagens atuais. Sua presença e diversificação das formas de ocorrência influem significativamente no comportamento físico-químico dos solos, fenômeno ainda pouco conhecido. Portanto, a dinâmica de formação e a evolução dos nódulos e dos solos que desenvolvem essas feições, bem como as peculiaridades que afetam seu comportamento, devem ser elucidadas para que se possa proceder ao uso e manejo adequados desses solos (Batista & Santos, 1995).

O presente trabalho objetiva caracterizar mineralogicamente as diferentes feições ferruginosas

e os perfis onde ocorrem, fornecendo subsídios para elucidar alguns mecanismos envolvidos na gênese desses materiais. Para tanto, foram selecionados dois perfis de solos desenvolvidos de arenitos cretácicos da Formação Adamantina, Grupo Bauru, e localizados na baixa meia encosta de uma vertente representativa da paisagem local, caracterizada pela presença de plintita, petroplintita e mosqueados.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Meio físico

O estudo foi realizado na Estação Experimental de Agronomia de Pindorama do Instituto Agrônomo (IAC), situada ao sul do município de Pindorama, entre as coordenadas geográficas de 21° 13' de latitude sul e 48° 56' de longitude oeste. Geologicamente, a região situa-se sob domínio do Grupo Bauru, Formação Adamantina (IPT, 1981), caracterizada por apresentar bancos de arenitos com granulação fina a muito fina, alternados com lamitos, siltitos e arenitos lamíticos. São comuns nessa formação seixos de argilito, cimento e nódulos carbonáticos (Soares et al., 1980).

Segundo a classificação de Köppen, o clima da região enquadra-se como Aw, que é definido como

tropical úmido, com estação chuvosa no verão e seca no inverno e com precipitação média anual de 1.390 mm.

### Trabalho de campo

Foram abertas duas trincheiras no segmento de vertente que melhor caracterizava as diferentes classes de solos. A descrição macro e a micromorfológica dos perfis estudados (perfis P1 e P2), bem como a ilustração da distribuição dos solos na paisagem local, encontram-se em detalhes em Coelho et al. (2001). No entanto, o quadro 1 evidencia a classificação, a seqüência de horizontes e alguns dos principais atributos morfológicos dos perfis P1 e P2.

### Análises laboratoriais

As amostras de solo coletadas nas trincheiras foram secas ao ar, destorroadas com um martelo de borracha, passadas em peneira nº 10 e submetidas às análises laboratoriais.

Amostras provenientes dos horizontes plínticos e petroplínticos foram submetidas ao peneiramento por via úmida em peneira n.º 10. Posteriormente, as glêbulas foram individualmente escovadas em água corrente, secas ao ar, trituradas em moinho mecânico e passadas novamente em peneira nº 10. O solo entremeado aos nódulos plínticos e petroplínticos (matriz interglebular) foi seco ao ar e peneirado antes de ser submetido às determinações

**Quadro 1. Classificação e morfologia dos perfis estudados**

Horizonte	Profundidade	Cor úmida	Textura	Estrutura	Consistência
m					
Perfil P1 - Plintossolo Pétrico Concrecionário distrófico típico, textura arenosa/média esquelética, A moderado <sup>(1)</sup>					
A	0,00-0,10	7,5 YR 4/2	Areia franca	Moderada, pequena e média blocos subangulares	Macia, muito friável, não-plástica e não pegajosa
E	0,10-0,25	7,5 YR 4/4	Areia franca	Fraca, média e grande, blocos subangulares	Ligeiramente dura, friável, não-plástica e não-pegajosa
Cc	0,25-0,45	5 YR 4/6	Franco-argilo-arenosa	Matriz interglebular maciça	Plástica e pegajosa
Cf	0,45-0,55	5 YR 4/6	Franco-argilo-arenosa	Matriz interglebular maciça	Plástica e pegajosa
Cr	0,55-1,16	2,5 YR 4/8	Franco-argilo-arenosa	Fragmentos de rocha entremeados a uma matriz terrosa maciça	Dura, muito firme, plástica e pegajosa
Crg1	1,16-1,40	Variegada	Franco-argilo-arenosa	Fragmentos de rocha entremeados a uma matriz terrosa maciça	Ligeiramente dura, firme, plástica e pegajosa
Crg2	1,40-1,80	Variegada	Areia franca	Fragmentos de rocha entremeados a uma matriz terrosa maciça	Ligeiramente dura, firme, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa
Perfil P2 - Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico abrupto plíntico, textura arenosa/média, A moderado					
A	0,00-0,10	7,5 YR 4/2	Areia franca	Fraca, média, blocos subangulares	Macia, friável, não-plástica e não-pegajosa
E	0,10-0,26	7,5 YR 4/4	Areia franca	Fraca, média, blocos subangulares	Ligeiramente dura, friável, não plástica e não pegajosa
Bt1	0,26-0,38	5 YR 4/6	Franco-argilo-arenosa	Moderada, média e grande, blocos subangulares	Dura, firme, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa
Bt2	0,38-0,60	5 YR 4/8	Franco-argilo-arenosa	Moderada, média e grande, blocos subangulares	Dura, firme, plástica e pegajosa
Cc	0,60-0,85	5 YR 4/6	Franco-argilo-arenosa muito cascalhenta	Matriz maciça	Plástica e pegajosa
Cf	0,85-1,10	5 YR 4/8	Franco-argilo-arenosa muito cascalhenta	Matriz maciça	Plástica e pegajosa
Cr	1,10-1,64	2,5YR 4/6	Franco-argilo-arenosa	Estrutura original da rocha entremeada a uma matriz terrosa maciça	Ligeiramente dura, firme, plástica pegajosa
R	1,64-1,90	2,5YR 4/6	Franco-arenosa	Estrutura da rocha	Dura, firme, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa

<sup>(1)</sup> EMBRAPA (1999).

analíticas. Apenas o horizonte plíntico do perfil P2 foi submetido aos procedimentos convencionais de preparo das amostras, ou seja, as glébulas e matriz foram homogeneizadas com martelo de borracha e passadas em peneira.

### **Análises mineralógicas**

#### **Mineralogia da fração argila desferrificada**

Todo o preparo e tratamento das amostras para a determinação da composição mineralógica da fração argila desferrificada foram realizados de acordo com Jackson (1969) e os minerais identificados, segundo Brown (1961). Os difratogramas de raios-X foram obtidos em aparelho Philips, modelo PW 1010, dotado de tubo de ânodo de cobre, com filtro de níquel e com a unidade de força operando a 40 KV e 20 mÅ. A irradiação para os diferentes tratamentos foi de 3 ° a 30 ° 2 $\theta$ .

#### **Mineralogia dos óxidos de ferro**

Para a caracterização mineralógica dos óxidos de ferro, procedeu-se ao método descrito por Norrish & Taylor (1961), modificado por Kämpf & Schwertmann (1982). Os óxidos de ferro concentrados foram analisados por difratometria de raios-X (DRX). O difratômetro, equipado com tubo de cobalto e filtro de ferro, foi operado com a unidade de força a 26 mÅ e 36 KV, sendo a lâmina montada em pó com 30 % de quartzo finamente moído.

#### **Estimativa da substituição isomórfica na hematita (Hm) e goethita (Gt)**

A determinação do grau de substituição isomórfica de Fe por Al nos óxidos de ferro foi realizada tanto por difratometria de raios-X, como por métodos químicos.

No primeiro caso, a substituição isomórfica foi determinada por meio de equações publicadas que relacionam o parâmetro unidade da cela unitária (posição dos reflexos obtidos por DRX) ao conteúdo de Al existente na estrutura dos óxidos de Fe, segundo Schwertmann et al. (1979) e Schulze (1982).

No segundo, foram utilizadas duas equações desenvolvidas por Guillet & Jeanroy (1985) e Shadfan et al. (1985), as quais consideram os valores de ferro e alumínio extraídos com os reagentes ditionito-citrato (DC) e oxalato-oxálico (dados obtidos de Coelho & Vidal-Torrado, 2003).

#### **Cálculo da relação R (Hm/Hm + Gt)**

A relação R foi estimada com base nas áreas dos reflexos da Hm e Gt. A fórmula utilizada para cálculo foi sugerida por Resende et al. (1987).

#### **Cálculo dos conteúdos de Hm e Gt**

Procedeu-se à estimativa quantitativa da mineralogia dos óxidos de ferro, utilizando-se o método da alocação proposto por Resende et al. (1987), modificado por Netto (1996). Os elementos

químicos dos minerais extraídos pelo ataque sulfúrico e ditionito-citrato (DC) na fração argila, obtidos de Coelho & Vidal-Torrado (2003), foram alocados nos minerais identificados por DRX.

#### **Análise submicroscópica e microanálise pontual**

Amostras indeformadas e selecionadas das glébulas plínticas e petroplínticas foram submetidas ao exame em microscópio eletrônico de varredura marca JEOL, modelo JSM - T330A, equipado com microsonda NORAN, modelo TN 500.

#### **Análise granulométrica**

A distribuição dos separados do solo na fração menor que 2 mm foi determinada pelo método da pipeta, conforme recomendações de Camargo et al. (1986).

#### **Análises químicas e fluorescência de raios-X**

Os teores de alumínio trocável foram determinados segundo Camargo et al. (1986). As extrações seletivas de manganês seguiram as recomendações de Buurman et al. (1996). O cobre total foi determinado por fluorescência de raios-X em aparelho Philips, modelo PW 2400, utilizando-se amostras pulverizadas com granulometria inferior a 200 mesh e prensadas a 30 T cm<sup>-2</sup> em 25 % de cera.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **Mineralogia da fração argila desferrificada**

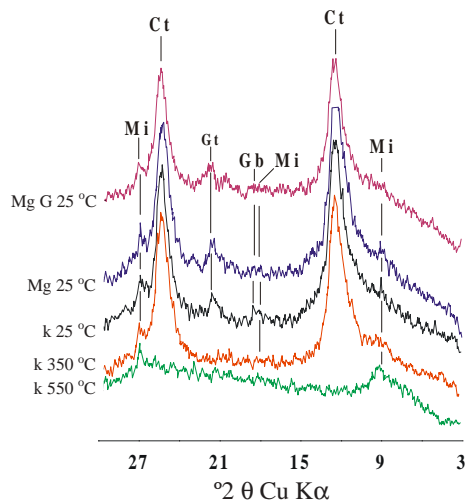
Na figura 1, são apresentados os difratogramas de raios-X das petroplintitas (Cc-N) do perfil P1. As glébulas dos perfis analisados são mineralogicamente semelhantes (difratogramas não mostrados), apenas diferindo pela presença de traços de gibbsita nas amostras petroplínticas dos perfis observados.

Os dados constantes no quadro 2 evidenciam que teores similares de caulinita estão presentes nas glébulas plínticas e petroplínticas do perfil P1, porém o mineral encontra-se em menores proporções na petroplintita do P2. Isso revela a maior acumulação de ferro neste material (Coelho e Vidal-Torrado, 2003) supostamente responsável pela dissolução da caulinita, à medida que o ferro é segregado durante a formação dos nódulos, tal como originalmente constatado por Muller & Bocquier (1986).

Além desses minerais, mica é outro componente da fração argila das glébulas. Assim, caulinita, mica e, eventualmente, traços de gibbsita, são os minerais da fração argila das glébulas. Evidenciou-se a origem autigênica de parte dos minerais gibbsíticos, e sua formação será discutida na interpretação dos resultados de microscopia eletrônica de varredura e microanálise pontual.

Mineralogia semelhante às glêbulas foi observada nos diferentes horizontes dos perfis estudados (Figura 2). O quadro 2 foi obtido a partir da intensidade dos reflexos e dos teores de Si e Al extraídos por ataque sulfúrico (Coelho & Vidal-Torrado, 2003) e proporciona uma idéia do conteúdo

relativo dos minerais silicatados e gibbsita na fração argila. Observa-se que este último mineral está presente apenas em pequenas proporções e, principalmente, no solum e matriz interglebular (Cc-S), sugerindo que as condições gerais para estabilização dos minerais nestes solos são

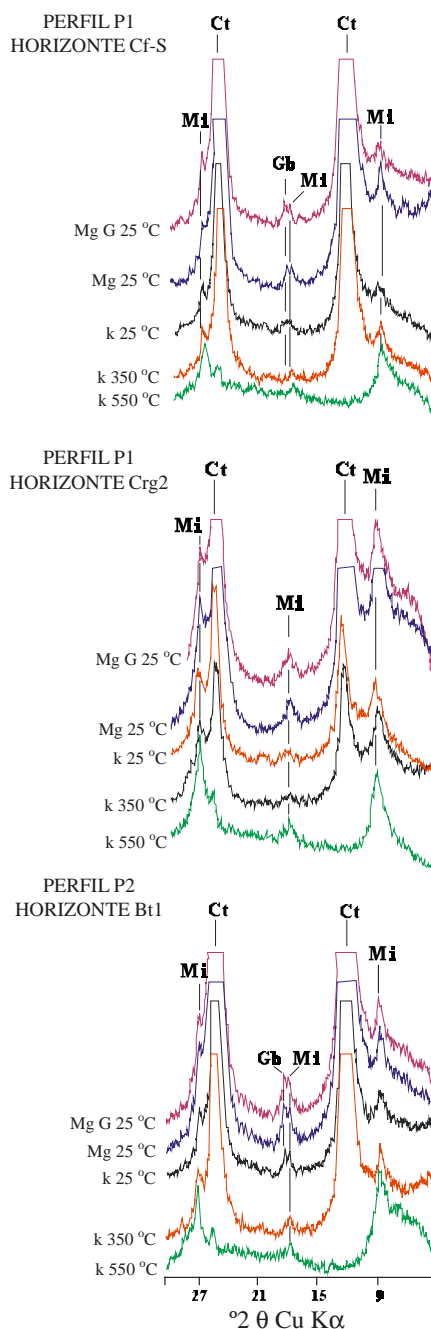


**Figura 1. Difratogramas de raios-X da fração argila desferrificada referentes às glêbulas petroplínticas (Cc-N) do perfil P1. Minerais identificados: caulinita (Ct), mica (Mi), traços de gibbsita (Gb) e goethita (Gt).**

**Quadro 2. Conteúdo relativo<sup>(1)</sup> dos minerais silicatados e gibbsita na fração argila**

Horizonte <sup>(2)</sup>	Profundidade	Minerais		
		Caulinita	Mica	Gibbsita
m				
Perfil P1				
A	0,00-0,10	2	1	1
E	0,10-0,25	2	1	1
Cc-S	0,25-0,45	3	1	1
Cc-N	0,25-0,45	2	1	1
Cf-S	0,45-0,55	3	1	1
Cf-N	0,45-0,55	2	1	0
Cr	0,55-1,16	3	2	0
Crg1	1,16-1,40	3	2	0
Crg2	1,40-1,80	3	2	0
Perfil P2				
A	0,00-0,10	1	2	1
E	0,10-0,26	1	1	1
Bt1	0,26-0,38	3	1	1
Bt2	0,38-0,60	3	1	1
Cc-S	0,60-0,85	3	1	1
Cc-N	0,60-0,85	1	1	1
Cf	0,85-1,10	2	2	1
Cr	1,10-1,64	2	2	0
R	1,64-1,90	1	3	0

<sup>(1)</sup> Conteúdo relativo: 0 - não detectado, 1 - presente, 2 - moderadamente abundante, 3 - abundante. <sup>(2)</sup> Cc-S e Cf-S: matriz interglebular dos horizontes petroplíntico (Cc) e plíntico (Cf) respectivamente; Cc-N e Cf-N: nódulos dos horizontes Cc e Cf respectivamente; Cf: horizonte Cf do perfil P2. Amostra homogeneizada (nódulos + matriz).



**Figura 2. Difratogramas de raios-X da fração argila desferrificada referentes a alguns horizontes dos perfis estudados. Minerais identificados: caulinita (Ct), mica (Mi) e gibbsita (Gb).**

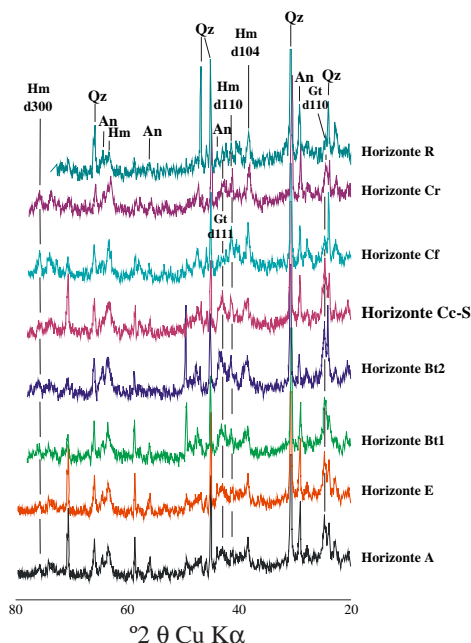


favoráveis à manutenção da caulinita em detrimento da gibbsita, e por isso, este último encontra-se em pequenas proporções. Os elevados teores de areia fina e muito fina presentes em todos os horizontes (Quadro 3), a maioria deles contendo minerais primários intemperizáveis (Coelho, 1998), podem liberar Si na solução do solo, o suficiente para inibir a formação de minerais gibbsíticos.

### Mineralogia dos óxidos de ferro

Hematita e goethita foram os únicos óxidos de ferro identificados com o tratamento das amostras (Figura 3). No entanto, o mineral anatásio também foi concentrado e identificado em todos os horizontes e glébulas estudados (espaçamento  $d = 0,35$  nm; difratogramas do perfil P1 não mostrados).

O quadro 4 revela os conteúdos de hematita (Hm), goethita (Gt), bem como o valor R (Hm/Hm + Gt) e o grau de substituição isomórfica nos óxidos de ferro (SIGt e SIHm). Diferentes métodos foram utilizados no cálculo da substituição isomórfica em Al, pois, além da possibilidade de comparação, também contribuem para a maior segurança nos resultados, uma vez que todos apresentam diferentes fontes de erro (Barral Silva, 1987), bem como promovem uma grande variação nos resultados quando as amostras constituem-se de uma mistura de hematita e goethita (Shadfan et al., 1985).



**Figura 3. Difratogramas dos óxidos de ferro referentes a todos os horizontes do perfil P2, indicando os principais minerais com seus espaçamentos interplanares. Minerais identificados: hematita (Hm), goethita (Gt), anatásio (An) e quartzo (Qz).**

### Quadro 3. Análise granulométrica correspondente à fração menor que 2 mm

Horizonte	Profundidade	Areia <sup>(4)</sup>						Silte	Argila
		AMG	AG	AM	AF	AMF	Total		
m		g kg <sup>-1</sup>							
Perfil P1									
A	0,00-0,10	0	0	136	493	193	822	74	104
E	0,10-0,25	0	0	135	491	161	787	142	71
Cc-S <sup>(1)</sup>	0,25-0,45	0	11	95	290	155	551	154	295
Cc-N <sup>(2)</sup>	0,25-0,45	0	12	130	380	168	690	240	70
Cf-S <sup>(1)</sup>	0,45-0,55	0	11	98	259	143	511	143	321
Cf-N <sup>(2)</sup>	0,45-0,55	0	11	71	336	268	686	241	73
Cr	0,55-1,16	0	11	152	258	118	539	160	301
Crg1	1,16-1,40	0	0	200	332	104	636	112	252
Crg2	1,40-1,80	0	0	260	394	105	759	120	121
Perfil P2									
A	0,00-0,10	0	0	162	493	162	817	104	79
E	0,10-0,26	0	0	149	517	130	796	103	101
Bt1	0,26-0,38	0	0	121	407	127	655	91	254
Bt2	0,38-0,60	0	0	156	350	111	617	118	265
Cc-S <sup>(1)</sup>	0,60-0,85	0	11	126	308	129	574	110	316
Cc-N <sup>(2)</sup>	0,60-0,85	60	142	160	290	146	798	132	70
Cf <sup>(3)</sup>	0,85-1,10	43	69	132	209	91	544	118	338
Cr	1,10-1,64	0	34	114	283	81	512	164	324
R	1,64-1,90	0	53	119	190	164	526	302	172

<sup>(1)</sup> Cc-S e Cf-S: matriz interglebular dos horizontes petroplintico (Cc) e plintico (Cf) respectivamente. <sup>(2)</sup> Cc-N e Cf-N: nódulos dos horizontes Cc e Cf respectivamente. <sup>(3)</sup> Cf: horizonte Cf do perfil P2. Amostra homogeneizada (nódulos + matriz). <sup>(4)</sup> AMG: areia muito grossa; AG: areia grossa; AM: areia média; AF: areia fina; AMF: areia muito fina.

**Quadro 4. Valores de Hematita (Hm), Goethita (Gt), R (Hm/Hm + Gt) e de substituição isomórfica de ferro por alumínio na Hm (SIHm) e Gt (SIGt) determinados por diferentes procedimentos**

Horizonte	Profundidade	Hm	Gt	R	SIGt DRX <sup>(1)</sup>	SIHm DRX <sup>(2)</sup>	SIGt química <sup>(3)</sup>	SIOx química <sup>(4)</sup>
	m	g kg <sup>-1</sup>		%	cmol <sub>c</sub> Al mol <sup>-1</sup>			
Perfil P1								
A	0,00-0,10	2,4	6,9	26	14	10	25	14
E	0,10-0,25	1,3	12,5	10	19	7	26	15
Cc-S	0,25-0,45	15,9	56,0	22	8	7	10	5
Cc-N	0,25-0,45	195,9	148,4	57	10	5	5	3
Cf-S	0,45-0,55	14,6	57,6	20	23	4	16	9
Cf-N	0,45-0,55	106,2	131,4	45	12	2	8	4
Cr	0,55-1,16	23,8	35,5	40	18	6	11	6
Crg1	1,16-1,40	16,0	22,7	41	nd <sup>(5)</sup>	7	14	7
Crg2	1,40-1,80	7,0	9,0	44	11	7	2	1
Perfil P2								
A	0,00-0,10	1,7	9,6	15	15	7	14	7
E	0,10-0,26	2,9	11,0	21	12	3	14	7
Bt1	0,26-0,38	5,4	22,9	19	30	13	20	11
Bt2	0,38-0,60	13,3	37,8	26	22	8	15	8
Cc-S	0,60-0,85	12,7	45,9	22	19	10	10	5
Cc-N	0,60-0,85	272,5	139,3	66	8	3	5	3
Cf	0,85-1,10	72,2	64,8	53	12	3	4	2
Cr	1,10-1,64	22,8	41,4	35	6	1	1	1
R	1,64-1,90	49,0	14,9	77	25	5	12	5

<sup>(1)</sup> SIGt DRX: substituição isomórfica do Fe por Al na goethita, determinada por difração de raios-X. <sup>(2)</sup> SIHm DRX: substituição isomórfica do Fe por Al na hematita, determinada por difração de raios-X. <sup>(3)</sup> SIGt química: substituição isomórfica na goethita determinada quimicamente segundo a expressão (Guillet & Jeanroy, 1985):  $\text{Al cmol mol}^{-1} = \frac{(\text{Al}_d - \text{Al}_o) / 27 \times 100}{(\text{Al}_d - \text{Al}_o) / 27 + (\text{Fed} - \text{Feo}) / 55,8}$

<sup>(4)</sup> SIOx química: substituição isomórfica nos óxidos de ferro (Hm + Gt), determinada segundo a expressão (Shadfan et al., 1985):  $\text{Al cmol mol}^{-1} = \frac{\text{Al}_d - \text{Al}_o \times 100}{\text{Al (d-o)} + \text{Fe (d-o)}}$  <sup>(5)</sup> nd: não determinado devido à pequena definição das linhas de difração.

Inúmeros trabalhos têm tratado da substituição isomórfica de Fe por Al nos óxidos de ferro em perfis plínticos e petroplínticos, evidenciando que goethita e hematita podem incorporar grandes conteúdos de alumínio na sua estrutura (Ambrosi & Nahon, 1986; Trolard & Tardy, 1989). Esses dados, complementados com o estudo de outras variáveis, apresentam um grande interesse aos estudos de gênese dos solos e materiais associados, uma vez que podem refletir os ambientes nos quais foram formados, bem como podem ser utilizados como indicadores dos processos pedogenéticos (Fitzpatrick & Schwertmann, 1982).

Neste trabalho, os valores de SIGt abaixo de 15 cmol<sub>c</sub> Al mol<sup>-1</sup> nas glêbulas petroplínticas (Cc-N) indicam que sua origem está associada a condições hidromórficas, tal como afirmam Fitzpatrick & Schwertmann (1982), embora, atualmente, ocorram em solos bem drenados. Segundo os autores, em ambientes hidromórficos, o ferro mobiliza-se preferencialmente nas formas reduzidas (Fe<sup>2+</sup>), enquanto o alumínio não tem capacidade de trocar de valência, razão por que sua mobilidade não é afetada pelas variações das condições de redox que se produzem nos meios de hidromorfia parcial. O ferro ferroso (Fe<sup>2+</sup>) move-se até às zonas do solo que

apresentam maior aeração, como, por exemplo, os macroporos situados entre os fragmentos de rochas dos horizontes saprolíticos aqui estudados, onde se produziriam sua precipitação e formação das glêbulas, sem que existissem poucas fontes de alumínio, ou nenhuma, na sua proximidade. Além disso, a reação ligeiramente alcalina dos solos hidromórficos faz com que o elemento não esteja disponível para incorporação nos óxidos de ferro (Fitzpatrick & Schwertmann, 1982).

Examinando o quadro 4, observa-se que os valores de SIGt no solum, saprolito e matriz interglebular determinada por DRX variaram de 6 a 30 cmol<sub>c</sub> Al mol<sup>-1</sup>, enquanto os valores de SIHm variaram de 1 a 13. Essas variações refletem as condições particulares dos horizontes durante a gênese dos óxidos de ferro e evolução dos solos e nódulos analisados. Nota-se que os níveis de substituição em Al na goethita da matriz interglebular (Cc-S) dos perfis são maiores que nas glêbulas, bem como os horizontes texturais do perfil P2 mostram os maiores conteúdos de goethita aluminosa. Tais resultados indicam uma ampla disponibilidade de alumínio no ambiente durante a formação dos óxidos de ferro, uma vez que também



a hematita encontra-se mais aluminosa na matriz Cc-S do perfil P2 e nos horizontes texturais Bt1 e Bt2. O maior valor de SIGt no horizonte Bt1 (perfil P2) corresponde ao maior valor de SIHm, mostrando uma formação simultânea dos óxidos (Gt e Hm) neste horizonte, embora o alumínio possa estar disponível em proporções similares em diferentes épocas de formação dos minerais hematíticos quando comparados aos goethíticos.

A camada R do perfil P2 também apresenta um elevado conteúdo de SIGt. No entanto, hematita é relativamente pouco aluminosa, sugerindo, para o caso da goethita, uma formação contemporânea do mineral em virtude da elevada liberação do Al provindo da desestruturação da caulinita, pelo mecanismo de ferrólise. Este último processo foi constatado e discutido por Coelho & Vidal-Torrado (no prelo) para os horizontes Cr e camada R do solo analisado. Os maiores teores trocáveis de  $Al^{3+}$  nesta camada corroboram esses resultados (Quadro 5).

Considerando o mineral hematítico, os menores valores de substituição isomórfica evidenciam uma origem pretérita para uma parte deste mineral na camada R, anterior à formação da goethita e em condições pedoambientais de menor disponibilidade de Al. Essa mesma interpretação é auferida para os horizontes saprolíticos do perfil P1 e possibilita uma explicação parcial dos elevados conteúdos de

hematita nessas porções inferiores do perfil, uma vez que as condições atuais são favoráveis à formação de minerais oxídicos hidratados. A maior umidade e os baixos valores de pH nesses horizontes e camada (Quadro 5) propiciam a formação de goethita secundária (mineral hidratado) em detrimento da hematita (mineral desidratado), conforme sugestões de Kämpf & Schwertmann (1983). No entanto, esses mesmos autores, citando o trabalho de Nalovic (1974), afirmam que outros metais, tais como Mn e Cu, podem coprecipitar com ferridrita, precursor natural da hematita, retardando sua transformação para goethita e hematita, em favor da formação isolada de hematita. Assim, os elevados conteúdos de Mn e Cu na rocha do P2 (Quadro 5) também podem ser parcialmente responsabilizados pelo elevado valor da relação R nesta porção do perfil, principalmente quando se considera a forma pouco cristalina dos minerais de manganês, tal como evidenciado nos dados de dissoluções seletivas (Quadro 5).

Dos resultados e discussões enunciados, propõe-se que parte da hematita formou-se sob condições de maiores potenciais de oxidação nos saprolitos e rocha do P2, quando o nível do lençol freático supostamente encontrava-se em cotas inferiores às atuais, possibilitando a desidratação da ferridrita para formas cristalinas de hematita (Kämpf & Schwertmann, 1983). No entanto, as mobilizações

**Quadro 5. Valores de pH em  $H_2O$  e KCl, alumínio trocável ( $Al^{3+}$ ), cobre total (Cu), manganês (Mn) livre e amorfo dos perfis P1 e P2**

Horizonte <sup>(1)</sup>	Profundidade	pH $H_2O$	pH KCl	$Al^{3+}$	Cu	Mn livre	Mn amorfo
	m			mmol $kg^{-1}$		mg $kg^{-1}$	
Perfil P1							
A	0,00-0,10	6,0	4,8	0,9	3,6	68,0	71,7
E	0,10-0,25	4,5	4,0	4,9	3,2	43,5	43,2
Cc-S	0,25-0,45	5,3	4,3	3,2	16,7	54,6	10,6
Cc-N	0,25-0,45	5,5	4,9	0,0	24,1	87,9	2,1
Cf-S	0,45-0,55	4,9	4,1	4,4	19,5	39,2	5,7
Cf-N	0,45-0,55	5,1	4,7	0,0	nd <sup>(2)</sup>	89,2	8,5
Cr	0,55-1,16	5,3	4,1	12,1	21,3	45,2	5,5
Crg1	1,16-1,40	4,7	3,8	26,4	16,6	42,4	3,6
Crg2	1,40-1,80	4,8	3,6	38,2	18,0	24,7	5,5
Perfil P2							
A	0,00-0,10	5,1	4,2	3,1	9,9	121,8	99,5
E	0,10-0,26	5,1	4,1	3,9	10,7	105,0	82,8
Bt1	0,26-0,38	5,2	4,2	7,1	13,4	47,1	23,6
Bt2	0,38-0,60	5,3	4,3	1,2	20,5	64,0	19,6
Cc-S	0,60-0,85	5,5	4,6	0,0	20,2	50,1	14,3
Cc-N	0,60-0,85	5,8	5,3	0,0	23,2	84,0	4,2
Cf	0,85-1,10	5,4	4,2	3,1	29,5	103,9	69,5
Cr	1,10-1,64	5,2	3,9	35,4	25,4	281,8	670,2
R	1,64-1,90	5,1	3,5	115,5	29,1	898,1	1.545,6

<sup>(1)</sup> Cc-S e Cf-S: matriz interglebular dos horizontes petroplintico (Cc) e plintico (Cf) respectivamente; Cc-N e Cf-N: nódulos dos horizontes Cc e Cf respectivamente; Cf: horizonte Cf do perfil P2. Amostra homogeneizada (nódulos + matriz). <sup>(2)</sup> nd: não-determinado.

atuais de ferro, principalmente provenientes da degradação das glêbulas petroplínticas, tal como constatado por Coelho (1998), são responsáveis pela formação de goethita aluminosa nas porções inferiores dos perfis, tanto favorecida pela maior umidade, como pela presença e maior disponibilidade de Al trocável. Essas mobilizações possibilitaram a formação atual de alguma hematita nos horizontes e camada com elevados conteúdos de Mn, bem como nos macroporos dos horizontes saprolíticos e rocha, onde a atividade da água é baixa.

O conteúdo dos óxidos de ferro na fração argila evidencia que as glêbulas petroplínticas do perfil P2 são mais ricas nesses minerais oxidados em relação às demais glêbulas e horizontes. No entanto, observa-se que os óxidos ocupam apenas uma pequena parcela da fração argila dos solos e glêbulas, indicando que grande parte desta fração é dominada por caulinita. Anatósio, ilita e pequenos conteúdos de gibbsita complementam a mineralogia das argilas dos materiais estudados.

Analisando a relação R, notam-se os baixos valores relativos para as matrizes interglebulares dos horizontes plínticos e petroplínticos (em torno de 20 %), quando comparados aos demais horizontes e glêbulas estudados. Isso revela maior umidade nestes horizontes nodulares, favorecendo a formação de goethita. A maior percentagem de argila como matriz de materiais cascalhentos (nódulos) de diferentes diâmetros, bem como a descontinuidade dos poros na transição entre o horizonte petroplíntico e o solum acima, possibilita a permanência da água neste horizonte, uma vez que sua retenção é maior e a perda por evaporação reduzida. Essa hidratação promove a desestabilização da associação entre a caulinita remanescente nas glêbulas e a hematita, estáveis em meio pouco hidratado e oxigenado (Beauvais & Tardy, 1993), estabelecendo condições adequadas à degradação das glêbulas, bem como à mobilização dos elementos liberados, principalmente  $\text{Fe}^{2+}$ , aos horizontes saprolíticos e rocha abaixo. Evidências macro e micromorfológicas da degradação atual das glêbulas petroplínticas e liberação de ferro, que é parcialmente precipitado nos horizontes inferiores do perfil P2, são apresentadas por Coelho et al. (2001).

Pela análise dos valores de R, nota-se também que as glêbulas petroplínticas dos perfis P1 e P2 são predominantemente hematíticas, embora elevados conteúdos de goethita estejam presentes. Nas glêbulas plínticas, há um predomínio de goethita na sua constituição, ocorrendo também a hematita em proporções consideráveis. Esses resultados concordam com a formação mais recente dessas glêbulas plínticas em relação às petroplínticas, uma vez que a ferruginização é primeiramente goethítica nos estádios iniciais de formação e torna-se progressivamente hematítica durante os processos de oxidação e endurecimento desse material (Beauvais & Colin, 1993).

### **Microscopia de varredura e microanálise pontual**

As observações submicroscópicas de amostras indeformadas e selecionadas das glêbulas possibilitaram complementar a caracterização mineralógica desses materiais, bem como elucidar alguns dos mecanismos envolvidos na sua gênese.

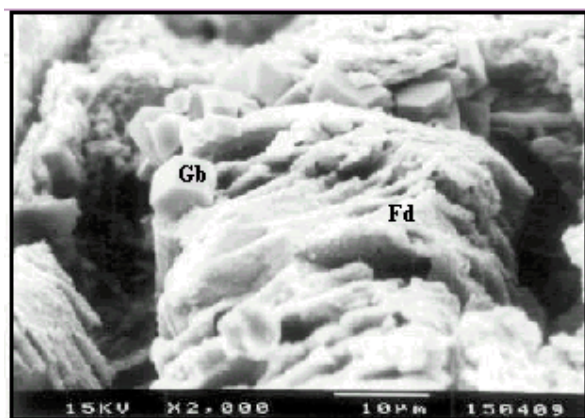
Dentre os minerais identificados nas glêbulas plínticas e petroplínticas com as diferentes análises realizadas, a microscopia eletrônica e a microanálise possibilitaram a identificação de feldspatos potássicos e sódicos, cerianita e ilmenita. Dentre eles, os feldspatos potássicos são os mais comuns e mostram-se em diferentes estádios de intemperismo, predominando os fortemente intemperizados. A figura 4 mostra em detalhes o mineral se decompondo. Duas interpretações podem ser inferidas desta figura: a primeira refere-se ao desenvolvimento de cavidades de dissolução, as quais podem ser preenchidas por outros materiais na evolução das glêbulas; a segunda elucida o desenvolvimento de alguns minerais gibbsíticos no interior dos nódulos. Nota-se a presença da gibbsita acima e nas extremidades do feldspato, revelando uma origem autigênica, proveniente da degradação direta do mineral feldspático.

Minerais primários, tais como feldspatos e micas, foram indicados por muitos autores como constituintes comuns de nódulos e concreções ferruginosas (Beauvais & Roquin, 1996; Debaveye & Dapper, 1987). McFarlane (1976) afirma que os nódulos provenientes da oscilação do lençol tem a habilidade de fossilizar internamente o estado de intemperismo do saprolito, possibilitando, assim, a manutenção de minerais primários no seu interior. Portanto, a presença constante desses minerais no interior das glêbulas petroplínticas estudadas evidencia sua formação em horizontes saprolíticos, bem como sugere a participação do lençol freático na gênese desses materiais.

A figura 5 revela a presença do mineral cerianita e os elementos Co e Mn associados, os quais são constituintes de algumas glêbulas que apresentaram o maior conteúdo de manganês dentre todas as glêbulas do perfil (Coelho & Vidal-Torrado, 2000), localizadas predominantemente na base do horizonte petroplíntico do P2.

A presença de cerianita na fração argila não é comum nas glêbulas estudadas. Sua ocorrência aparece como um fenômeno local e sempre associada aos elementos cobalto e manganês. Outros autores também identificaram essa mesma correlação entre os elementos e evidenciaram a segregação de minerais raros (cerianita) durante a ferruginização na gênese de nódulos ferruginosos (Beauvais & Colin, 1993; Beauvais & Roquin, 1996).

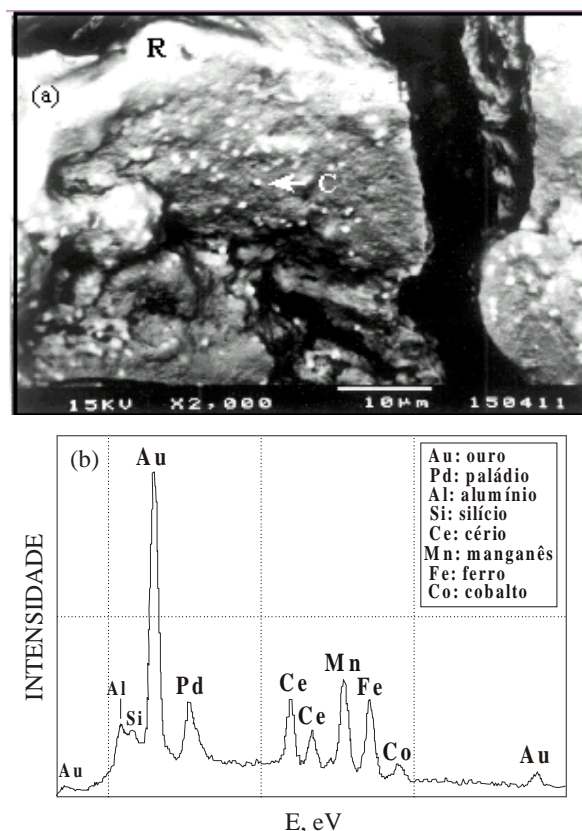
Caulinita é único mineral silicatado presente em proporções consideráveis dentro das lateritas



**Figura 4.** Imagem de MEV exibindo um feldspato potássico (Fd) e gibbsita (Gb) no interior de uma glóbula petroplíntica (perfil P2). Nota-se o avançado estágio de dissolução do feldspato, originando gibbsita *in situ* após remoção dos constituintes mais solúveis.

(Alexander & Cady, 1962) e, freqüentemente, mostra uma história complexa, caracterizada por dissoluções e neoformação durante o desenvolvimento dos perfis (Ambrosi et al., 1986). Basicamente, esse mineral foi identificado no interior das glêbulas apresentando dois tipos morfológicos distintos. O primeiro mostra macrocristais de caulinita individualizados (aproximadamente 10 µm), bem cristalinizados e orientados (Figura 6). Possivelmente, essa orientação das argilas está associada à sua mobilização (argiluviação) e deposição durante a gênese dos nódulos (caulinita de primeira geração). O segundo tipo revela cristais que aparentam uma menor cristalinidade, em virtude de morfologia com bordas arredondadas, e mostram uma associação em forma de "sanfona" (Figura 7). São de menores dimensões (aproximadamente 5 µm) e estão associados às porções das glêbulas visualmente identificadas como pequenos volumes esbranquiçados no seu interior. Possivelmente, referem-se às dissoluções atuais, potencialmente relacionadas com a neoformação de caulinita (caulinita de segunda geração) nas porosidades geradas com a dissolução de outros minerais (quartzo e feldspato) ou da própria caulinita.

Os grãos de quartzo foram os principais constituintes das glêbulas, perfazendo, aproximadamente, 60 % de sua constituição mineralógica (Coelho et al., 2001). Em geral, mostram-se fortemente intemperizados, originando figuras típicas de dissolução na sua superfície (Flageollet, 1981), bem como poros na matriz argilosa onde estão insertos, denominados cavidades de dissolução (Muller & Bocquier, 1986), as quais podem ser preenchidas por outros materiais que não óxidos de ferro (Leprun, 1981). As figuras 8 e 9 evidenciam a

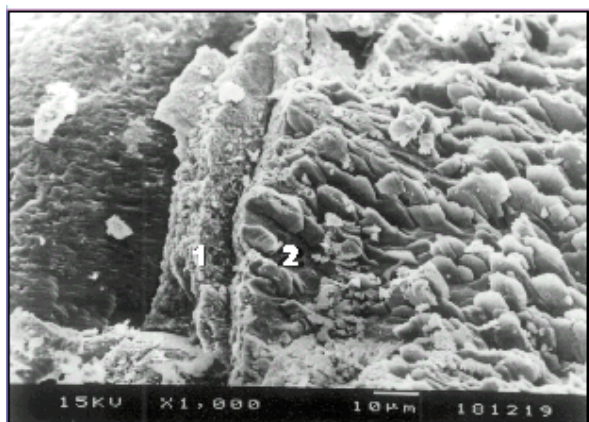


**Figura 5.** Imagem de MEV do interior de uma glóbula petroplíntica exibindo a presença de um "coating" (R) de manganês recobrindo parcialmente um grão de quartzo. Cobalto e Cério estão associados em virtude de sua adsorção nos óxidos de Mn. O mineral cerianita (C - glomérulos arredondados e de coloração branca) aparece precipitado na superfície do grão de quartzo (a). Análise química semiquantitativa em espectro EDS do "coating" de manganês (b).

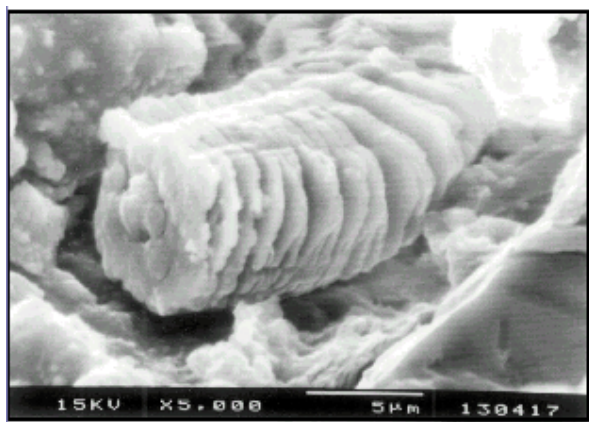
dissolução do mineral quartzoso no interior da cavidade de dissolução, bem como seu preenchimento com macrocristais de gibbsita.

Resultados similares foram encontrados por Bourman et al. (1987), argumentando que a presença de gibbsita nessas cavidades é indício de condições extremamente intemperizadas, ambientes ácidos em que a drenagem livre pode promover uma intensa lixiviação dos solutos. Essas condições ocorrem, possivelmente, em micros sítios no interior das glêbulas, favorecendo a mobilização de Al a curtas distâncias e sua deposição nas cavidades de dissolução na forma de gibbsita secundária, assim como a completa lixiviação da sílica, a qual irá compor a estrutura dos minerais caulíníticos, principalmente na rocha do perfil P2, tal como evidenciado por Coelho & Vidal-Torrado (2003) para



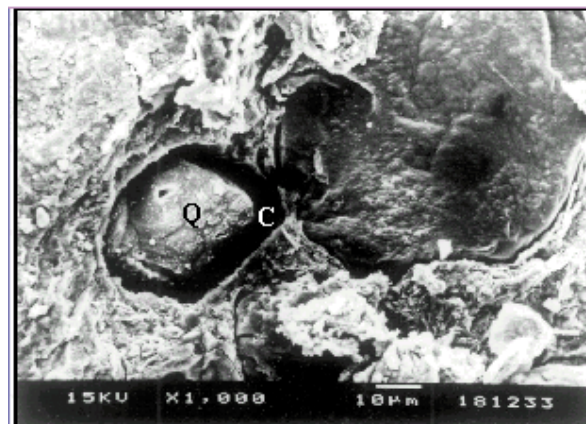


**Figura 6.** Fotomicrografia de MEV exibindo plaquetas individuais de caulinita macrocristalina no interior de uma glóbula petroplíntica (perfil P1). Há duas deposições ou camadas recobrendo o grão de quartzo. A primeira (1) é constituída predominantemente de óxidos de ferro, com menores conteúdos de caulinita (espectro EDS não mostrados); a segunda (2) mostra macrocristais de caulinita orientados e bem cristalinizados inseridos numa matriz predominantemente oxidica, aparentando mobilização e deposição durante a gênese das glêbulas.

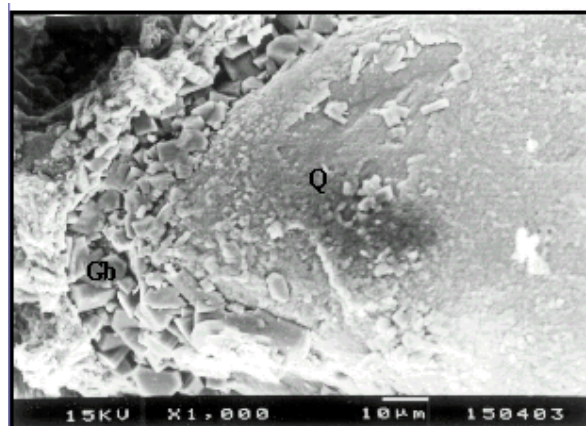


**Figura 7.** Fotomicrografia de MEV exibindo plaquetas de caulinita em forma de sanfona no interior de uma glóbula petroplíntica (perfil P1). Notam-se as bordas arredondadas, sugerindo incipiente estágio de decomposição.

a área estudada. A fonte primária desses minerais deve estar relacionada com a decomposição dos minerais feldspáticos. Nota-se que o grão de quartzo não foi totalmente dissolvido e ainda permanece no interior da cavidade de dissolução (Figura 8).



**Figura 8.** Imagem de MEV evidenciando uma cavidade de dissolução de quartzo (C) no interior da glóbula petroplíntica (perfil P2). Em maior aumento, observam-se abundantes figuras típicas de dissolução no mineral quartzoso (Q).



**Figura 9.** Fotomicrografia de MEV exibindo minerais de gibbsita (Gb) preenchendo a porosidade gerada na dissolução do grão de quartzo - Q (glóbula petroplíntica do perfil P2).

## CONCLUSÕES

1. Caulinita, hematita, goethita, mica, gibbsita e anatásio são os principais constituintes mineralógicos da fração argila dos nódulos ferruginosos, assemelhando-se em constituição aos horizontes dos solos estudados.

2. As frações areia e silte são dominadas por quartzo. No entanto, feldspatos potássicos foram encontrados em diferentes estádios de intemperismo, predominando os fortemente intemperizados.

3. A presença constante desses minerais potássicos no interior das glêbulas é a principal evidência da

origem das petroplintitas associada à ferruginização dos horizontes saprolíticos. Outros minerais, como feldspato sódico, ilmenita e cerianita, também são componentes dos nódulos, embora menos expressivos.

4. O elemento do grupo das terras raras, cério (Ce), apareceu como precipitados concentrados (cerianita), e sempre associado ao manganês e cobalto no cerne de algumas glêbulas enegrecidas por causa da presença do manganês.

5. Valores de substituição isomórfica de Fe por Al inferiores a  $15 \text{ cmol}_c \text{ Al mol}^{-1}$  nas glêbulas petroplínticas apoiam a hipótese da influência do hidromorfismo na formação desses materiais; fato que, associado à presença constante de minerais alteráveis, consubstancia a sua formação, supostamente relacionada com a deposição do ferro na zona de vadosa durante a evolução da paisagem.

### LITERATURA CITADA

- ALEXANDER, T.L. & CADY, J.G. Genesis and hardening of laterite in soils. Washington, D.C., Soil Conservation Service, United States Department of Agriculture, 1962. 90p. (Technical Bulletin, 1282)
- AMBROSI, J.P. & NAHON, D. Petrological and geochemical differentiation of lateritic iron crust profiles. *Chem. Geol.*, 57:371-393, 1986.
- AMBROSI, J.P.; NAHON, D. & HERBILLON, A.J. The epigenetic replacement of kaolinite by hematite in laterite - petrographic evidence and the mechanisms involved. *Geoderma*, 37:283-294, 1986.
- BARRAL SILVA, M.T. Estudio de las separaciones de hierro y manganeso en suelos y sedimentos de Galicia. Santiago, Facultad de Biología de la Universidad de Santiago de Compostela, 1987. 680p. (Tese de Doutorado)
- BATISTA, M.A. & SANTOS, M.C. Morfologia e gênese de dois solos com plintita da Região Meio-Norte do Brasil. *R. Bras. Ci. Solo*, 9:287-296, 1995.
- BEAUVAIS, A. & COLIN, F. Formation and transformation processes of iron duricrust systems in tropical humid environment. *Chem. Geol.*, 106:77-101, 1993.
- BEAUVAIS, A. & ROQUIN, C. Petrological differentiation patterns and geomorphic distribution of ferricretes in Central Africa. *Geoderma*, 73:63-82, 1996.
- BEAUVAIS, A. & TARDY, Y. Degradation and dismantling of iron crusts under climatic changes in Central Africa. *Chem. Geol.*, 107:277-280, 1993.
- BOURMAN, R.P.; MILNES, A.R. & OADES, J.M. Investigations of ferricretes and related surficial ferruginous materials in parts of southern and eastern Australia. *Zeitschrift Geomorphologie. Supl.*, 64:1-24, 1987.
- BROWN, G., ed. The x-ray identification and crystal structures of clay minerals. London, Jarrold Sons, 1961. 544p.
- BUURMAN, P.; LAGEN, B van & VELTHORST, E.J. Manual for soil and water analysis. Wageningen, Backhuys Publishers Leiden, 1996. 314p.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A. & VALADARES, J.M.A.S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas, Instituto Agronômico de Campinas, 1986. 94p. (Boletim Técnico, 106)
- COELHO, M.R. Caracterização e gênese de ferricretes desenvolvidos do arenito Bauru, Formação Adamantina (Ka), no município de Pindorama (SP). Piracicaba, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 1998. 233p. (Tese de Mestrado)
- COELHO, M.R. & VIDAL-TORRADO, P. Caracterização e gênese de perfis plínticos desenvolvidos de arenito do Grupo Bauru. I - Química. *R. Bras. Ci. Solo*, 27:483-494, 2003.
- COELHO, M.R. & VIDAL-TORRADO, P. Cério (Ce) em ferricretes nodulares desenvolvidos em solos da Formação Adamantina. Piracicaba. *Sci. Agric.*, 54:329-336, 2000.
- COELHO, M.R.; VIDAL-TORRADO, P. & LADEIRA, F.S.B. Macro e micromorfologia de ferricretes nodulares desenvolvidos de arenito do Grupo Bauru, Formação Adamantina. *R. Bras. Ci. Solo*, 25:371-385, 2001.
- DEBAVEYE, J. & DAPPER, M. Laterite, soil and landform development in Kedah, Peninsular Malaysia. *Zeitschrift Geomorphol. Supl.*, 64:145-161, 1987.
- FITZPATRICK, R.W. & SCHWERTMANN, U. Al- substituted goethite - An indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. *Geoderma*, 27:335-347, 1982.
- FLAGEOLLET, J.C. Aspects morphoscopiques et exoscopiques des quartz dans quelques sols ferrallitiques de la région de Cechi (Côte d'Uvoire). *Cahiers ORSTOM., série Pédol.*, 17:111-121, 1980-1981.
- GUILLET, B. & JEANROY, E. Note sur une methode chimique d'evaluation des substitutions alumineuses dans les oxydes et/ou oxyhydroxydes de fer. *Sc. sol*, 1:37-40, 1985.
- INSTITUTO DE PESQUISA TECNOLÓGICA - IPT. Mapa Geológico do estado de São Paulo. Escala 1:500.000. São Paulo, 1981. v.1. 126p.
- JACKSON, M.L. Soil chemical analysis advanced course. 2.ed. Madison: published by the author, 1969. 895p.
- 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. & SCHWERTMANN, U. The 5-M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. *Clays Clay Miner.*, 30:401-408, 1982.
- LEPRUN, J.C. Some principal features of ironcrusts in dry western Africa. In: INTERNATIONAL SEMINAR LATERITISATION PROCESSES, Trivandrum, 1979. Proceedings. New Delhi: Oxford & IBH Publication, 1981. p.144-153.
- McFARLANE, M.J. Laterite and Landscape. New York, Academic Press, 1976. 151p.

- MULLER, J.P. & BOCQUIER, G. Dissolution of kaolinites and accumulation of iron oxides in lateritic ferruginous nodules: mineralogical and microstructural transformations. *Geoderma*, 37:113-136, 1986.
- NALOVIC, L. Recherches géochimiques sur les éléments de transition dans les sols; Etude expérimentale de l'influence des éléments traces sur le comportement du fer et l'évolution des composés ferri-fères au cours de la pédogénèse. Paris, ORSTOM, 1974 (Tese de Doutorado)
- 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, R.M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. *J. Soil Sci.*, 12:296-306, 1961.
- RESENDE, M.; BAHIA FILHO, A.F.C. & BRAGA, J.M. Mineralogia da argila de Latossolos estimada por alocação a partir do teor total de óxidos do ataque sulfúrico. *R. Bras. Ci. Solo*, 11:17-23, 1987.
- SCHULZE, D.G. The identification of iron oxides by differential x-ray diffraction and the influence of aluminum substitution on the structure of goethite. Weihenstephan, Universität München, 1982. 167p. (Tese de Doutorado)
- 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.
- SHADFAN, H.; DIXON, J.B. & CALHOUN, F.G. Iron oxide properties versus strength of ferruginous crust and iron-glaebules in soils. *Soil Sci.*, 140:317-325, 1985.
- SOARES, P.C.; LANDIM, P.M.B.; FÚLFARO, V.J. & NETO SOBREIRO, A.F. Ensaio de caracterização estratigráfica do cretáceo no estado de São Paulo: Grupo Bauru. *R. Bras. Geoci.*, 10:177-235, 1980.
- TROLARD, F. & TARDY, Y. A model of  $\text{Fe}^{3+}$ -kaolinite,  $\text{Al}^{3+}$ -goethite,  $\text{Al}^{3+}$ -hematite equilibria in laterites. *Clay Miner.*, 24:1-21, 1989.