

SEÇÃO II - QUÍMICA E MINERALOGIA DO SOLO

VARIABILIDADE DE GOETHITA E HEMATITA VIA DISSOLUÇÃO REDUTIVA EM SOLOS DE REGIÃO TROPICAL E SUBTROPICAL⁽¹⁾

Alberto Vasconcellos Inda Junior⁽²⁾ & Nestor Kämpf⁽²⁾

RESUMO

Dezenove amostras de horizontes B latossólicos, uma de B plúntico, uma de B incipiente e uma de horizonte Cr foram submetidas a dissoluções seletivas da goethita e da hematita por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio a 20 °C em intervalos de tempo entre 5 e 3.840 minutos. O diâmetro médio do cristal (DMC), área superficial específica (ASE) e substituição do ferro por Al (substituição por Al³⁺) da goethita e da hematita nas amostras foram estimados, por difratometria de raios X (DRX), em subamostras não tratadas e em subamostras tratadas selecionadas ao longo das dissoluções seletivas. O controle das fases de goethita e hematita que persistiram após cada etapa da dissolução seletiva foi realizado pelo método da difratometria diferencial de raios X (DDRX). A cinética dissolutiva dos cristais foi descrita por meio da segmentação das curvas de dissolução do ferro no tempo em intervalos em que o comportamento dissolutivo foi linear. As taxas de dissolução nos diferentes segmentos lineares foram estimadas a partir do coeficiente angular da reta relativa a cada segmento. Em amostras goethíticas latossólicas, a metodologia discriminou diferentes fases de goethita (populações heterogêneas) quanto à substituição por Al³⁺, DMC e ASE e ofereceu condições para classificar o grau de estabilidade da goethita em baixa, média, alta e muito alta estabilidade. Amostras goethíticas oriundas de ambientes pedogênicos jovens e amostras hematíticas latossólicas caracterizaram-se pela maior homogeneidade de seus cristais, classificados como de baixa e média estabilidade. Nas amostras goethíticas, a proporção de cristais com maior estabilidade (alta substituição por Al³⁺ e cristalinidade) em cada população mostrou associação positiva com a proporção de gibbsita em relação a caulinita nas amostras. A hematita apresentou menor resistência à dissolução por redução em relação à goethita, exceto quando a última combinou baixa substituição por Al³⁺ e alta ASE. A caracterização de populações heterogêneas

⁽¹⁾ Parte da Tese de Doutorado do primeiro autor, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Recebido para publicação em fevereiro de 2003 e aprovado em outubro de 2005.

⁽²⁾ Professor do Departamento de Solos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. CEP 90001-970 Porto Alegre (RS). E-mail: alberto.indanda@ufrgs.br

de goethita pode ampliar a utilização deste óxido como indicador de processos pedogênicos em solos poligenéticos, bem como contribuir para um melhor entendimento do comportamento químico e físico desses solos.

Termos de indexação: óxidos de ferro, dissolução redutiva, cristalinidade, substituição de Fe³⁺ por Al³⁺, DRX

SUMMARY: GOETHITE AND HEMATITE VARIABILITY VIA REDUCTIVE DISSOLUTION IN SOILS FROM TROPICAL AND SUBTROPICAL REGIONS

Iron oxides from 22 soil samples (19 from argillic B horizons; one from a plinthic B horizon; one from a cambic horizon and one from a C horizon) were subjected to selective dissolution with sodium dithionite-citrate-bicarbonate at 20 °C in time intervals of 5 to 3,840 minutes. Mean coherence lengths (MCL), specific surface area (SSA) and iron by aluminum substitution (Al³⁺-substitution) of goethite and hematite in untreated sub-samples and in selected sub-samples treated during selective dissolution were estimated by X ray diffraction analysis (XRD). The control of remaining goethite and hematite phases after each time interval of selective dissolution was carried out by differential X ray diffraction (DXRD). The crystal dissolution kinetics was described by segmentation of the iron dissolution curve as a time function at the intervals where dissolution occurred linearly. Dissolution rates of each linear segment were obtained by the angular coefficient of the straight line of each linear segment. In the latossolic goethitic samples, this methodology discriminated different phases of goethite (heterogeneous populations) regarding Al³⁺-substitution, MCL and SSA, making possible to classify goethite stability degrees (low, medium, high, and very high stability). Goethite samples from young pedogenic environments and latossolic hematitic samples were characterized by higher crystal homogeneity, which were classified as being of low and medium stability. In goethitic samples, crystal proportion with high stability (high Al³⁺-substitution and crystallinity) in each population showed positive association with gibbsite proportion compared to caulinite in the samples. Hematite presented lower stability to dissolution reduction than goethite, except in goethite samples with low Al³⁺-substitution and low ASE. The characterization of heterogeneous goethite populations can increase the use of this oxide as indicator of pedogenic processes and contribute to a better understanding of the physical and chemical behavior of polygenetic soils.

Index terms: iron oxides, reductive dissolution, crystallinity, Al³⁺ substitution.

INTRODUÇÃO

Os óxidos de ferro pedogênicos são importantes indicadores pedoambientais e de processos pedogenéticos. Tanto a formação como a estabilidade dos vários tipos de minerais desse grupo são condicionadas pelo pedoambiente (Schwertmann & Taylor, 1989). A diversidade pedoambiental condiciona também variações nas características mineralógicas dos óxidos de ferro, tais como: grau de cristalinidade e substituição por Al³⁺ na estrutura cristalina, as quais refletem pedoambientes específicos de formação (Schwertmann, 1988; Fitzpatrick & Schwertmann, 1982).

Nas últimas décadas, diversos estudos têm relacionado os óxidos de ferro com os diferentes fatores ambientais e processos pedogenéticos, constituindo uma das abordagens utilizadas no

estudo destes minerais (Schwertmann & Taylor, 1989; Kämpf & Curi, 2000). Em solos altamente intemperizados de regiões tropicais e subtropicais, notadamente os Latossolos, goethita e hematita são os óxidos de ferro dominantes e relacionados com a evolução desses solos (Fontes & Weed, 1991; Muggler, 1998).

Usualmente, os cristais desses minerais em uma mesma amostra apresentam características mineralógicas semelhantes, formando populações homogêneas. Porém, Latossolos exigem períodos longos para a sua formação e a sua pedogênese está frequentemente associada a diferentes circunstâncias climáticas (ciclos pedoclimáticos oxidantes/hidromórficos), geológicas, geomorfológicas, etc., que certamente implicam a história complexa desses solos (Muggler, 1998). Como consequência, é possível que, em tais solos poligenéticos, diferentes

gerações de goethita e, ou, hematita formem populações heterogêneas, cuja individualização geralmente é dificultada por condições que variam desde a atuação de processos de bioturbação e baixas concentrações até procedimentos analíticos inadequados.

Estas populações, quando caracterizadas por procedimentos de análise tradicionais (ex. difratometria de raios X), refletem somente valores médios da população, os quais podem ser conflitantes com as condições ambientais atuais (Motta & Kämpf, 1992; Muggler, 1998), estando em aparente desacordo com a abordagem da formação dos óxidos de ferro pedogênicos.

Como a estabilidade de cristais de goethita e hematita está relacionada principalmente com as características mineralógicas, a saber: a morfologia, tamanho dos cristais, cristalinidade e substituição do Fe^{3+} por Al^{3+} (Torrent et al., 1987), procedimentos químicos de dissolução seletiva podem ser utilizados para fracionar populações heterogêneas desses óxidos (Jeanroy et al., 1991; Singh & Gilkes, 1992), constituindo uma importante ferramenta para o estudo da (poli)gênese de solos altamente intemperizados.

Embora a dissolução redutiva tenha maior expressão no ambiente pedogênico (Schwertmann, 1991), considerável atenção tem sido dada à dissolução seletiva ácida dos óxidos de Fe (Schwertmann & Latham, 1986; Cornell & Giovanoli, 1993; Ruan & Gilkes, 1995a). Essas reações envolvem etapas que iniciam com a formação de complexos nos sítios superficiais, passando pelo enfraquecimento das ligações Fe-O e culminando no deslocamento do Fe para a solução. Ao contrário da reação ácida, na reação redutiva ocorre um desbalanço de carga, decorrente da redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} , que causa um desequilíbrio estrutural do cristal (Schwertmann, 1991).

Considerando a importância dos óxidos de Fe no entendimento do desenvolvimento e do comportamento de Latossolos, este estudo objetivou identificar a variabilidade da cristalinidade e substituição do Fe^{3+} por Al^{3+} em populações de goethita e hematita, determinando a combinação entre essas características que condicionam a estabilidade dos cristais à dissolução redutiva. Para isto, procurou-se combinar a dissolução seletiva e a análise dos óxidos de Fe por difratometria de raios X, combinação que pode ser utilizada na interpretação de condições pedoambientais (atuais e pretéritas) e da (poli)gênese desses solos.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras da fração argila de 19 horizontes B latossólicos, uma de B plúntico, uma de B incipiente e uma de horizonte Cr de solos

oriundos de diversas regiões do Brasil (Quadro 1). A inclusão de amostras não-latossólicas objetivou comparar populações de óxidos de Fe de solos menos intemperizados com aquelas presentes em Latossolos. A razão hematita/hematita+goethita, Hm/(Hm + Gt), foi utilizada como base para a seleção de amostras previamente caracterizadas em estudos de solos realizados no Brasil, tendo-se buscado valores extremos, ou próximos a estes, como critério de seleção.

O fracionamento granulométrico das amostras consistiu da dispersão parcial de 50 g de fração terra fina seca ao ar em 300 mL de água deslilada com adição de 2 mL de NaOH 1 mol L⁻¹, após duas horas de agitação mecânica. A baixa concentração final do dispersante químico na solução buscou evitar danos na superfície dos óxidos de Fe, mesmo considerando que fases destes minerais possam ter permanecido como constituintes de microagregados na fração silte. A fração areia foi separada por peneiramento úmido. As frações argila e silte foram separadas por sedimentação, com base na lei de Stokes, segundo procedimento descrito por Jackson (1965). A suspensão de argila foi floculada com HCl 0,1 mol L⁻¹, lavada com solução álcool/água na proporção 1:1 e seca em estufa a 50 °C.

Na fração argila das amostras, o teor de Fe extraído por HCl 6 mol L⁻¹ (Dick, 1986) foi considerado como total (Fe_T), conforme indica sua correlação com os teores de Fe extraídos por H₂SO₄ concentrado em amostras latossólicas (Dick & Kämpf, 1988). O Fe referente aos óxidos de Fe pedogênicos foi extraído por ditonito-citrato-bicarbonato de sódio a 80 °C (Fe_{d-80}) em quatro extrações sucessivas (Mehra & Jackson, 1960). O Fe referente aos óxidos de Fe de baixa cristalinidade (Fe_o) foi extraído com oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ a pH 3 no escuro (Schwertmann, 1964). Os teores de Fe solubilizados com todos os extratores foram determinados por espectroscopia de absorção atômica (EAA).

A dissolução seletiva dos óxidos de Fe foi realizada em 12 etapas controladas pelo tempo (5, 10, 20, 40, 60, 80, 120, 240, 480, 720, 1.920 e 3.840 min). Após homogeneizadas, cada amostra foi subdividida em 13 subamostras que continham 100 mg de Fe (relativos ao teores de Fe_{d-80} de cada amostra), das quais uma não foi submetida a tratamento químico de dissolução (não tratada - NT). O peso das subamostras variou de 340 mg de argila (amostra G1) a 1.880 mg de argila (amostra H14).

Em cada etapa de dissolução, uma subamostra de cada amostra foi colocada em tubo de centrífuga com 50 mL de volume, ao qual foram adicionados 40 mL de solução citrato-Na 0,3 mol L⁻¹ (Na₃C₆H₅O₇·2H₂O) e bicarbonato-Na 1 mol L⁻¹ (NaHCO₃), na razão 8:1; e 2 g de ditonito de sódio (Na₂S₂O₄). Os tubos foram agitados em agitador rotativo a 50 rpm ao longo do tempo estabelecido para cada etapa, sob temperatura controlada de

20 °C (± 2). No final de cada etapa, as subamostras foram centrifugadas a 3.000 rpm, por 5 min, e o extrato coletado foi completado a 50 mL. Os teores de Fe (Fe_{d-20}) e Al (Al_{d-20}) extraídos em cada etapa da dissolução seletiva foram determinados no extrato por EAA. A substituição por Al^{3+} nos cristais de goethita e hematita dissolvidos em cada etapa da dissolução foi estimada quimicamente por meio da razão molar, conforme a seguinte equação: $Al(mol\ mol^{-1}) = (\% Al \times 26,98) / [(\% Al \times 26,98) + (\% Fe \times 55,85)]$. As subamostras sólidas remanescentes nos tubos de centrifuga foram lavadas duas vezes com solução álcool:água destilada na proporção 1:1 e secas em estufa a 45 °C para a caracterização mineralógica.

A cinética dissolutiva foi descrita pela segmentação das curvas de dissolução do Fe (Fe_{d-20}) pelo tempo em intervalos em que o comportamento dissolutivo dos cristais foi linear, ou seja, em intervalos em que a equação da reta demonstrou o melhor ajuste, definido pelo coeficiente de correlação. As taxas de dissolução em cada segmento linear foram estimadas a partir do coeficiente angular da equação da reta.

A caracterização cristalográfica foi realizada por difratometria de raios X (DRX) (equipamento Philips, radiação de CoK e filtro de Fe) em lâminas não orientadas da fração argila total. Para cada amostra foram obtidos difratogramas da subamostra não tratada (NT) e de seis subamostras tratadas, selecionadas de acordo com a depleção do teor de Fe_{d-20} inicial (100 mg) ao longo das dissoluções. O peso de cada subamostra analisada foi padronizado em 300 mg de argila misturada a 30 mg de halita (NaCl) e utilizado como padrão interno. A utilização da fração argila em lugar da fração Fe concentrada objetivou evitar danos na superfície dos cristais pelo tratamento com NaOH 5 mol L⁻¹ a quente (Kämpf & Schwertmann, 1982). A varredura foi realizada no intervalo de 23 a 44 ° 2 θ , com um espaçamento entre leituras de 0,05 ° 2 θ e tempo de leitura em cada passo de 10 segundos (velocidade de 0,005 ° 2 θ /s). A posição e dimensões das reflexões foram obtidas por meio de recursos do software APD (Philips Analytical X-ray Almelo, 1995).

A substituição por Al^{3+} na goethita foi estimada segundo a regressão $Al(mol\ mol^{-1}) = 17,30 - 5,72 \times c$ (nm), em que $c = [(1/d_{111}^2) - (1/d_{110}^2)]^{1/2}$ (Schulze, 1984). Os espaçamentos d_{110} e d_{111} foram determinados a partir do ângulo ° 2 θ referente à posição central das reflexões dos planos 110 e 111 da goethita (d médio). Entretanto, quando a porção superior da reflexão do plano 111 apresentou-se segmentada em mais de um pico, foram determinados espaçamentos d_{111} a partir dos ângulos ° 2 θ referentes à extremidade de cada pico na reflexão (Muggler, 1998).

A substituição por Al^{3+} na hematita foi estimada segundo a regressão $Al(mol\ mol^{-1}) = 31,09 - 6,17 \times a_0$ (nm), sendo $a_0 = 2 \times d_{110}$ (Schwertmann et al., 1979). O espaçamento d do plano do plano 110 foi

determinado seguindo a sistemática utilizada para o d_{111} da goethita. A posição das reflexões foi corrigida pelo padrão interno NaCl e o desvio instrumental pela curva do quartzo (diâmetro de partícula entre 0,5–1,0 mm). O diâmetro médio dos cristais foi avaliado pelo domínio coerente perpendicular aos planos hkl 110 e 111 da goethita e 012, 104 e 110 da hematita (DMC(hkl)) (Schulze & Schwertmann, 1984), calculado a partir da largura a meia-altura corrigida (LMH_c) das reflexões hkl nos difratogramas de raios X, através da fórmula de Scherrer (Klug & Alexander, 1974).

A área superficial específica (ASE) da goethita foi estimada por meio da fórmula encontrada para goethitas sintéticas $ASE_{Gt} = (1049/DMC(100)) - 5$ (m² g⁻¹) (Schulze & Schwertmann, 1984), em que: $DMC(100) = DMC(110) \times 0,42$ nm (Kämpf, 1981), e para a hematita por meio da fórmula $ASE_{Hm} = 2 \times (r + h) \times 10^3/r \times h \times d$ (m² g⁻¹), em que: $r = DMC(110) \times 0,71/2$; $h = DMC(012) \times 0,59$; $d = 5,26$ g cm⁻³ (Schwertmann & Kämpf, 1985).

A razão hematita/(hematita+goethita), Hm/(Hm + Gt), foi estimada, conforme Almeida et al. (2000), por meio do cálculo da área das reflexões Hm (012) e Gt (110), multiplicando-se a área da reflexão Gt (110) por 0,30, uma vez que a intensidade da reflexão Hm (012) é de 30 %. A razão gibbsita/(gibbsita + caulinita), Gb/(Gb + Ct) foi calculada a partir de difratogramas de lâminas não orientadas da fração argila desferrificada (intervalo de varredura de 13 a 25 ° 2 θ), segundo a relação entre a área (A) das reflexões Gb (002) e Ct (001): $AGb/(AGb + ACt)$ (Dick, 1986).

O controle das fases de goethita e hematita que persistiram nas subamostras após cada etapa da dissolução seletiva foi realizado pelo método da difratometria diferencial de raios X (DDRX) (Schulze, 1981). Os dados referentes a cada difratograma de subamostra tratada foram ajustados aos da subamostra NT com base na posição (° 2 θ) do mineral índice (halita) e considerando a margem de ajuste mínima de 0,05 ° 2 θ . Após, de cada conjunto de dados, foi subtraído o conjunto de dados da subamostra desferrificada, equivalente ao tratamento com DCB a 80 °C, resultando na obtenção do difratograma diferencial de raios X.

As análises de correlação foram obtidas com auxílio do programa Microsoft Excel 2000.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teores de Fe

Os teores de Fe extraído por diferentes métodos apresentaram a seguinte amplitude: 60,2 a 311,1 g kg⁻¹ - HCl 6 mol L⁻¹ (Fe_t); 45,4 a 267,6 g kg⁻¹ - DCB₈₀ (Fe_{d-80}); e 0,4 a 6,1 g kg⁻¹ - oxalato de amônio

0,2 mol L⁻¹ (Fe_o) (Quadro 1). A grande variação nos teores de Fe_t evidencia as diferenças existentes no material de origem dos solos. A razão Fe_d/Fe_t variou de 0,68 a 0,87, indicando predominância do elemento na forma de óxidos de Fe pedogênicos (Dick, 1986; Kämpf et al., 1988). Os baixos valores da razão Fe_o/Fe_d (≤ 0,05) indicaram ser esses óxidos predominantemente cristalinos, condizente com a natureza de amostras latossólicas e com o baixo conteúdo de matéria orgânica nas amostras plintossólicas (Motta & Kämpf, 1992) e cambissólicas (Kämpf & Dick, 1984).

Difratometria de raios X (DRX)

Os minerais predominantes na fração argila dos solos foram a caulinita e a gibbsita (Inda Junior, 2002) e a razão Gb/(Gb + Ct) (Quadro 1) mostrou que as amostras apresentaram ampla variação nas proporções desses minerais. Nas amostras goethíticas cambissólicas (G7 e G10), a menor intensidade e o alargamento das reflexões da caulinita indicaram um grau de alteração menos avançado (Inda Junior, 2002).

A goethita foi o único óxido de Fe identificado nas amostras goethíticas, exceto na G5, com presença de hematita; e na G7, com presença de lepidocrocita (Figura 1). Nas amostras hematíticas, a hematita

ocorreu sempre associada com a goethita e, nas amostras H12, H15, H16, H18, H19, H20 e H21, com a maghemita e, ou, magnetita (Figura 1). Outros minerais identificados nas amostras foram quartzo, anatásio, rutilo, ilmenita e mica (Inda Junior, 2002).

A DRX detectou a dissolução seletiva dos óxidos de Fe nas amostras pela diminuição da intensidade das respectivas reflexões (Figura 1a, b). A resolução dos difratogramas foi aumentada pela DDRX (Figura 1c, d), embora o espaçamento de 0,05 °2θ entre leituras não tenha permitido, em muitas situações, o ajuste ideal das reflexões da halita, conforme demonstram partes positivas e negativas destas reflexões nos DDRX.

Características cristalográficas

A caracterização cristalográfica da goethita e hematita estimada por DRX em subamostras não tratadas (NT) e subamostras selecionadas tratadas ao longo das dissoluções foi alcançada parcialmente, por terem sido as análises realizadas na fração argila total sem a prévia concentração dos óxidos de Fe. Esta opção tornou, muitas vezes, impraticável a obtenção de posições e medidas corretas das reflexões nos difratogramas, impossibilitando a estimativa de parâmetros cristalográficos.

Quadro 1. Localização, classificação, material de origem, mineralogia, formas de ferro e suas respectivas relações nas amostras goethíticas (G) e hematíticas (H)

Amostra	Local	Classe ⁽¹⁾	Horiz.	Prof.	Material de origem	Hm/(Hm + Gt)	Gb/(Gb + Ct)	Fe _t	Fe _d	Fe _o	Fe _d /Fe _t	Fe _o /Fe _d
cm						g kg ⁻¹						
G1	SP	LA	Bw	105-160	sed. areno-argiloso	0,00	0,41	60,2	45,4	0,6	0,75	0,01
G2	RJ	LA	Bw	145-325	sed. argilo-arenoso	0,00	0,16	62,7	48,3	0,4	0,77	0,01
G3	MG	FX	Bf	78-90	sed. argiloso	0,00	0,84	134,0	110,6	0,5	0,83	0,00
G4	SP	LA	Bw	120-225	sed. areno-argiloso	0,00	0,82	94,7	77,0	0,5	0,81	0,01
G5	GO	LB	Bw	176-290	sed. pelítico	0,21	0,66	100,8	77,0	0,5	0,76	0,01
G6	SP	LA	Bw	80-100	basalto	0,00	0,00	104,5	77,7	3,6	0,74	0,05
G7	RS	CH	Cr	145-180	riolito	0,00	0,02	252,0	199,5	2,1	0,79	0,01
G8	MG	LB	Bw	103-173	charnokhito	0,00	0,68	150,0	114,1	0,8	0,76	0,01
G9	PR	LB	Bw	105-165	migmatito	0,00	0,05	115,6	79,1	1,1	0,68	0,01
G10	RS	CH	Bi	62-95	riolito	0,00	0,00	265,6	224,8	5,6	0,85	0,02
G11	MG	LA	Bw	72-120	sed. argiloso	0,00	1,00	69,6	54,0	0,8	0,78	0,01
H12	SP	LV	Bw	180-280	basalto	0,90	0,55	166,0	141,5	2,9	0,85	0,02
H13	PR	LV	Bw	145-265	basalto	0,87	0,00	145,1	126,4	3,4	0,87	0,03
H14	MG	LV	Bw	150-190	itabirito	0,91	1,00	311,1	267,6	4,8	0,86	0,02
H15	SP	LV	Bw	130-235	basalto	0,96	0,48	174,6	147,0	3,9	0,84	0,03
H16	SP	LV	Bw	80-100	basalto	0,97	0,56	182,0	150,7	3,1	0,83	0,02
H17	RS	LV	Bw	115-160	basalto	0,90	0,00	132,8	99,2	3,1	0,75	0,03
H18	SP	LV	Bw	75-215	basalto	0,96	0,49	182,0	129,2	4,2	0,71	0,03
H19	SP	LV	Bw	80-100	basalto	0,95	0,68	190,6	153,4	4,8	0,80	0,03
H20	MG	LV	Bw	75-120	basalto	0,95	0,47	193,0	157,2	5,2	0,81	0,03
H21	PR	LV	Bw	135-350	basalto	0,93	0,26	178,3	132,4	6,1	0,74	0,05
H22	GO	LV	Bw	120-220	basalto	0,94	0,35	148,8	106,1	4,4	0,71	0,04

⁽¹⁾ Embrapa (1999) – LA = Latossolo Amarelo; FX = Plintossolo Háplico; LB = Latossolo Bruno; CH = Cambissolo Húmico; LV = Latossolo Vermelho; Hm = hematita; Gt = goethita; Gb = gibbsita; Ct = caulinita; Fe_t = ferro extraído por HCl 6 mol L⁻¹; Fe_d = ferro extraído por DCB a 80 °C; Fe_o = ferro extraído por oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹.

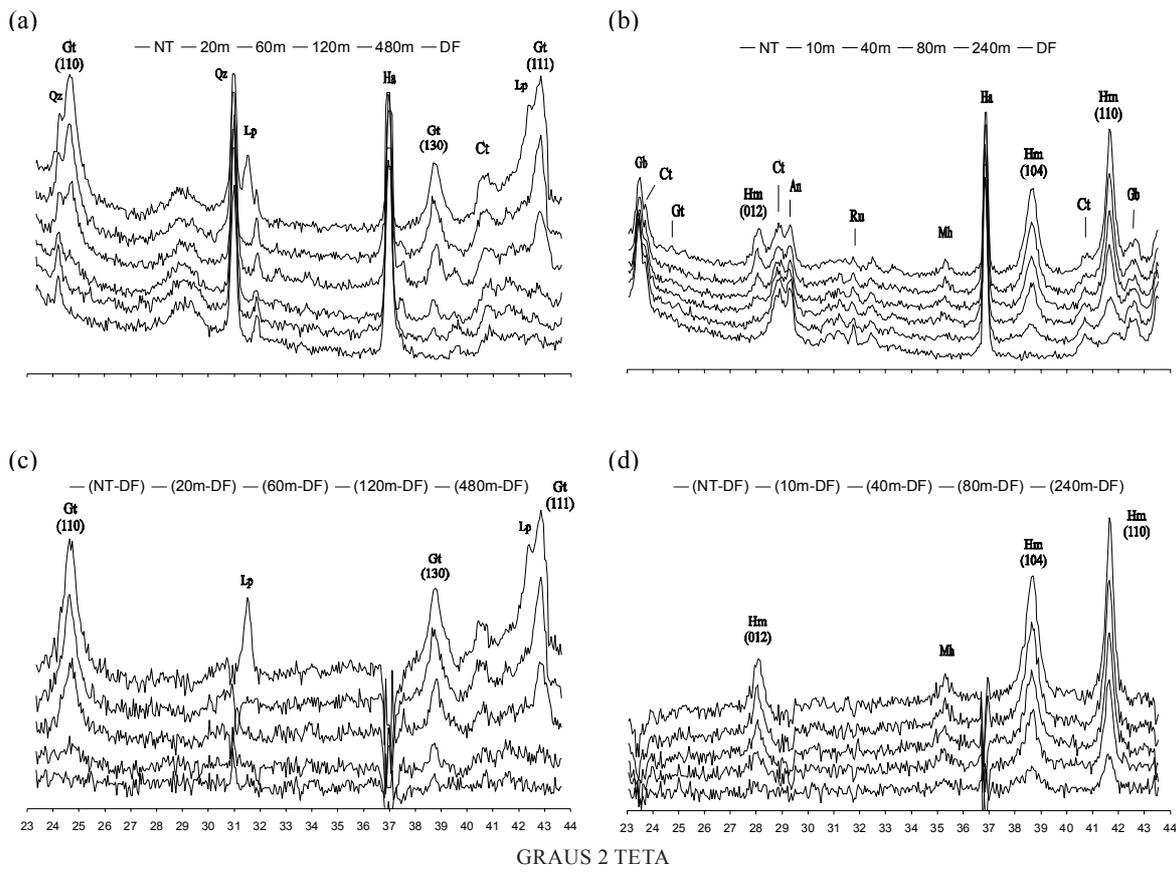


Figura 1. Difratoformas de raios X, em ordem decrescente, da subamostra não tratada (NT), de subamostras tratadas ao longo das dissoluções seletivas ($m =$ minutos) e da subamostra desferrificada (DF) das amostras G7 (a) e H16 (b), e difratoformas diferenciais de raios X das amostras G7 (c) e H16 (d) (ex. (NT-DF) = DDRX da subamostra NT menos a subamostra DF). Gt- goethita; Hm- hematita; Lp- lepidocrocita; Mh- maghemita; An- anatásio; Ru- rutilo; Qz- quartzo; Ct- caulinita; Gb- gibbsita; Ha- halita (padrão interno).

O DMC (110) da goethita nas subamostras NT variou de 15 a 50 nm (Quadro 2), situando-se dentro do intervalo de frequência relativo a goethitas formadas em solos tropicais (Dick, 1986; Kämpf et al., 1988; Ker, 1995). O DMC (111) da goethita foi calculado somente em cinco das subamostras NT decorrente da interferência da reflexão do plano 021 da gibbsita, tendo variado de 24 a 62 nm. Em quatro delas (G3, G7, G9 e G10), que incluem as três amostras não-latossólicas, a razão DMC (111)/DMC (110) variou de 1,43 a 1,77, indicando uma forma acicular para os cristais, conforme observado em goethitas de ambientes hidromórficos (Anand & Gilkes, 1987; Motta & Kämpf, 1992). Na G6, os valores do DMC (111) e DMC (110) foram semelhantes, confirmando a isodimensionalidade observada em goethitas de Latossolos (Schwertmann & Kämpf, 1985).

A estimativa de características cristalográficas em subamostras tratadas ao longo das dissoluções mostrou que o DMC (110) da goethita aumentou na maioria das amostras (Quadro 2), possivelmente por causa da persistência de cristais com maior proporção de domínios coerentes (Ruan & Gilkes,

1995b; Strauss et al., 1997). Nas amostras não-latossólicas, o DMC (110) permaneceu estável (G3 e G10) ou apresentou pequeno incremento (G7), mesmo considerando que, na última subamostra tratada dessas amostras em que este parâmetro foi estimado (480 min para G3, 80 min para G10 e 60 min para G7) (Quadro 2), o teor de Fe_d inicial nessas amostras (100 mg) tenha sido dissolvido em mais de 60 % (Figura 2 a). Nas amostras latossólicas G2, G5, G6 e G11, em que menos de 60 % do teor inicial de Fe_d dissolveu-se, e, nas últimas subamostras tratadas, em que o DMC foi estimado (40 min para G2, 720 min para G5, 240 min para G6, 3.840 min para G11) (Quadro 2 e Figura 2 a), os aumentos do DMC (110) da goethita foram maiores (6 a 9 nm) (Quadro 2). Conforme a razão DMC (111)/DMC (110), ao longo das dissoluções, os cristais de goethita mantiveram a forma isodimensional na G6 e acicular na G3 e G9; enquanto na G7 e G10, a diminuição desta razão indicou a tendência de os cristais tornarem-se isodimensionais, possivelmente pela dissolução preferencial dos sítios na direção c , paralela aos interdomínios dos cristais de goethita.

O DMC (hkl) da hematita nas subamostras NT mostrou as seguintes amplitudes: 25 a 58 nm para o DMC (110); 19 a 30 nm para o DMC (104); e 31 a 56 nm para o DMC (012) (Quadro 3). A razão DMC (110)/DMC (104) foi sempre superior à unidade (entre 1,07 e 2,42), indicando cristais em forma de placas, usualmente observados em hematitas pedogênicas (Schwertmann & Kämpf, 1985; Dick, 1986; Kämpf, 1988). Esta constatação foi suportada também pela razão DMC_a/DMC_c ($DMC_a = DMC(110) \times 0,72$; $DMC_c = DMC(012) \times 0,59$) (Schwertmann & Kämpf, 1985; Ker, 1995), cujos valores situaram-se acima da unidade (entre 1,18 e 2,21).

Ao contrário do observado na goethita, o DMC (110) da hematita nas subamostras tratadas diminuiu ao longo das etapas dissolutivas (Quadro 3).

Nas amostras H13, H17, H19 e H22, a estimativa deste parâmetro sofreu interferência da reflexão do plano 313 da maghemita em etapas avançadas da dissolução. O DMC (104) mostrou pequena variação, determinando uma diminuição da razão DMC (110)/DMC (104) no decorrer das dissoluções. Este comportamento evidencia uma tendência da hematita à isodimensionalidade nas amostras H12, H15, H16, H20, H21 e H22, em virtude de sua dissolução preferencial no sentido da largura dos cristais.

Nas subamostras NT, a área superficial específica (ASE) da goethita, estimada por DRX, indicou um amplo intervalo de variação (45 a 162 m² g⁻¹) (Quadro 4), enquanto a amplitude da ASE da hematita foi estreita (39 a 55 m² g⁻¹), com valores geralmente inferiores aos da goethita, conforme

Quadro 2. Estimativa do diâmetro médio do cristal (DMC) do domínio coerente dos planos 110 e 111 da goethita e a razão DMC (111)/DMC (110) nas subamostras não tratadas (NT) e em subamostras submetidas a diferentes tempos de dissolução de amostras goethíticas (G)

Tempo	Plano	Amostra										
		G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11
		DMC (nm)										
0 (NT)	110	35	27	35	50	26	33	21	33	15	23	30
	111	-(1)	-	62	-	-	34	30	-	24	33	-
5	110	-	-	-	-	-	-	-	32	-	23	-
	111	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-
10	110	-	-	-	-	-	36	-	-	19	-	-
	111	-	-	-	-	-	32	-	-	27	-	-
20	110	38	-	32	-	-	-	23	-	-	24	34
	111	-	-	62	-	-	-	34	-	-	37	-
40	110	-	36	-	-	30	38	-	-	-	-	-
	111	-	-	-	-	-	38	-	-	-	-	-
60	110	-	-	-	53	-	-	25	32	19	24	-
	111	-	-	-	-	-	-	27	-	32	23	-
80	110	-	-	-	-	-	-	-	-	-	23	-
	111	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22	-
120	110	-	-	35	-	-	-	-	-	-	-	-
	111	-	-	71	-	-	-	-	-	-	-	-
240	110	38	-	34	-	33	41	-	-	-	-	28
	111	-	-	50	-	-	41	-	-	-	-	-
480	110	-	-	32	53	-	-	-	32	-	-	-
	111	-	-	58	-	-	-	-	-	-	-	-
720	110	38	-	-	56	35	-	-	35	-	-	34
	111	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3840	110	-	-	-	56	-	-	-	38	-	-	36
	111	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		DMC (111)/DMC (110)										
0 (NT)		-	-	1,77	-	-	1,03	1,43	-	1,60	1,43	-
5		-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,30	-
10		-	-	-	-	-	0,89	-	-	1,42	-	-
20		-	-	1,94	-	-	-	1,48	-	-	1,54	-
40		-	-	-	-	-	1,00	-	-	-	-	-
60		-	-	-	-	-	-	1,08	-	1,68	0,96	-
80		-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,96	-
120		-	-	2,03	-	-	-	-	-	-	-	-
240		-	-	1,47	-	-	1,00	-	-	-	-	-
480		-	-	1,81	-	-	-	-	-	-	-	-

(1) Não estimado.

Quadro 3. Estimativa do diâmetro médio do cristal (DMC) do domínio coerente dos planos 110, 104 e 012 da hematita e a razão DMC (110)/DMC (104) nas subamostras não tratadas (NT) e em subamostras submetidas a diferentes tempos de dissolução de amostras hematíticas (H)

Tempo	Plano	Amostra										
		G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11
DMC (nm)												
0 (NT)	110	31	25	47	37	49	-	32	58	38	31	33
	104	22	20	28	22	25	21	30	24	22	19	23
	012	32	-(¹)	37	-	37	56	33	32	31	32	-
5	110	33	-	-	33	-	-	-	-	-	-	-
	104	22	-	-	20	-	33	-	-	-	-	-
	012	30	-	-	43	-	95	-	-	-	-	-
10	110	-	22	52	-	47	-	32	55	30	33	25
	104	-	21	31	-	25	-	20	24	23	23	27
	012	-	-	43	-	40	-	26	28	34	27	-
20	110	28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	104	23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	012	27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40	110	-	34	-	27	47	-	30	49	34	25	24
	104	-	22	-	23	27	-	28	23	24	22	23
	012	-	-	-	-	48	-	-	31	29	-	-
60	110	26	-	43	-	-	-	-	-	-	-	-
	104	21	-	26	-	-	-	-	-	-	-	-
	012	-	-	37	-	-	-	-	-	-	-	-
80	110	-	-	-	25	47	-	24	58	29	22	-
	104	-	-	-	25	31	-	31	25	26	26	-
	012	-	-	-	-	-	-	-	27	-	-	-
120	110	24	-	37	-	-	-	-	-	-	-	-
	104	26	-	26	-	-	-	-	-	-	-	-
	012	-	-	45	-	-	-	-	-	-	-	-
DMC (111)/DMC (110)												
0 (NT)		1,41	1,25	1,68	1,68	1,96	-	1,07	2,42	1,73	1,63	1,43
5		1,50	-	-	1,65	-	-	-	-	-	-	-
10		-	1,05	1,68	-	1,88	-	1,60	2,29	1,30	1,43	0,93
20		1,22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40		-	1,55	-	1,17	1,74	-	1,07	2,13	1,42	1,14	1,04
60		1,23	-	1,65	-	-	-	-	-	-	-	-
80		-	-	-	1,00	1,52	-	0,77	2,32	1,12	0,85	-

(¹) Não estimado.

indicam diversos estudos (Schwertmann & Kämpf, 1985; Schwertmann & Latham, 1986). Nas amostras latossólicas, a ASE da goethita diminuiu nas subamostras tratadas ao longo das dissoluções, conforme verificado por Jeanroy et al. (1991). Essa tendência pode estar relacionada com uma dissolução preferencial de goethitas de baixa cristalinidade (< DMC) (Cornell et al., 1974; Schwertmann et al., 1985) e com a persistência de partículas de maior tamanho ao longo das dissoluções (Quadro 2). Diferentemente, a ASE da hematita mostrou-se relativamente estável nas subamostras tratadas ao longo das dissoluções, indicando que populações de hematita são constituídas de cristais mais homogêneos.

Substituição isomórfica do Fe³⁺ por Al³⁺ estimada por DRX e extração química

Os dados estimados por DRX para a substituição por Al³⁺ na goethita e hematita constam do quadro 5 e foram confirmados por estimativas químicas deste

parâmetro no decorrer da dissolução das amostras (Quadro 6).

Nas subamostras NT das amostras goethíticas, a substituição por Al³⁺ na goethita, estimada por DRX, variou de 0,01 a 0,38 mol mol⁻¹ (Quadro 5), indicando uma ampla diversidade de pedoambientes de formação (Fitzpatrick & Schwertmann, 1982). As subamostras NT das amostras cambissólicas (G7 e G10) apresentaram somente goethitas com baixa substituição por Al³⁺, 0,01 e 0,09 mol mol⁻¹, respectivamente. Nestas amostras, a substituição por Al³⁺ manteve-se praticamente inalterada ao longo das dissoluções, mesmo considerando o alto teor de Fe inicial solubilizado (> 60 %) na última subamostra tratada que foi analisada (120 min para G7 e 60 min para G10). Estes resultados indicam que ambientes pedogênicos não-gibbsíticos em estádios iniciais (G7) e incipientes (G10) de formação (Quadro 1) apresentam goethitas com baixa substituição isomórfica e com populações homogêneas de cristais do mineral (Quadros 5 e 6).

Quadro 4. Estimativa da área superficial específica (ASE) por difratometria de raios X nas subamostras não tratadas (NT) e em subamostras submetidas a diferentes tempos de dissolução de amostras goethíticas (G) e hematíticas (H)

Tempo	Amostra										
	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11
	ASE, m ² g ⁻¹										
0 (NT)	66	88	66	45	91	71	114	71	162	104	78
5	-(¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	104	-
10	-	-	-	-	-	64	-	73	126	-	-
20	61	-	73	-	-	-	104	-	-	99	68
40	-	64	-	-	78	61	-	-	-	-	-
60	-	-	-	42	-	-	95	73	126	99	-
80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	104	-
120	-	-	66	-	-	-	-	-	-	-	-
240	61	-	68	-	71	56	-	-	-	-	84
480	-	-	73	42	-	-	-	73	-	-	-
720	61	-	-	40	66	-	-	66	-	-	68
3840	-	-	-	40	-	-	-	61	-	-	64
	H12	H13	H14	H15	H16	H17	H18	H19	H20	H21	H22
0 (NT)	55	-	40	-	39	-	53	39	49	55	-
5	54	-	-	47	-	-	-	-	-	-	-
10	-	-	36	-	39	-	58	42	55	56	-
20	62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40	-	-	-	-	36	-	-	43	54	-	-
60	-	-	42	-	-	-	-	-	-	-	-
80	-	-	-	-	-	-	-	42	-	-	-
120	-	-	43	-	-	-	-	-	-	-	-

⁽¹⁾ Não estimado.

Nas subamostras NT das amostras latossólicas e do Plintossolo (G3), a substituição por Al³⁺ na goethita variou de 0,14 a 0,38 mol mol⁻¹ (Quadro 5). Nestas amostras, foram detectadas reflexões segmentadas do plano 111 da goethita, cuja extremidade dos picos determinou a obtenção de espaçamentos d_{111} mínimos e máximos, os quais refletiram, respectivamente, valores altos (> 0,22 mol mol⁻¹) e médios (0,14 a 0,19 mol mol⁻¹) de substituição por Al³⁺ para a goethita, conforme registrado por outros autores (Motta & Kämpf, 1992; Muggler, 1998).

Os resultados da DRX em conjunto com a dissolução seletiva dessas amostras confirmaram a heterogeneidade da goethita, possivelmente, como resultado de mudanças pedoambientais ao longo da pedogênese, que alteram os fatores controladores da atividade do Al³⁺ na solução do solo, como pH, teor de compostos orgânicos, saturação por bases e concentração de silício (Fitzpatrick & Schwertmann, 1982). A diminuição dos espaçamentos d dos cristais ao longo das dissoluções indicou uma dissolução preferencial de cristais com baixa e média substituição por Al³⁺, bem como a persistência de cristais com alta substituição (> 0,34 mol mol⁻¹) (Quadros 5 e 6).

Nas subamostras NT das amostras hematíticas, a substituição por Al³⁺ na hematita variou de 0,08 a 0,14 mol mol⁻¹ (Quadro 5), concordando com a menor substituição por Al³⁺ neste mineral em relação à goethita (Schwertmann, 1988; Schwertmann & Taylor, 1989). Após a dissolução de aproximadamente 60 % do teor de Fe inicial na maioria das amostras hematíticas, somente pequenos acréscimos na estimativa da substituição por Al³⁺ foram verificados (Quadros 5 e 6).

Dissoluções seletivas

As curvas da porcentagem de Fe (% Fe_{d-20}) liberado nas dissoluções seletivas da goethita e da hematita em cada amostra ao longo do tempo mostraram que, em 3.840 min, a goethita foi totalmente dissolvida somente nas amostras goethíticas não-oriundas de latossolos (G3, G7 e G10), enquanto, nas amostras latossólicas, a dissolução variou de 59 a 96 % (Figura 2a). Nas amostras hematíticas, a dissolução da hematita foi concluída em 480 min, nas amostras H18 e H22, e em 720 min, nas demais (Figura 2b).

As amostras goethíticas latossólicas e do Plintossolo (G3) apresentaram curvas desaceleratórias a partir das etapas iniciais de dissolução, evi-

Quadro 5. Estimativa da substituição por Al³⁺ na goethita e na hematita, determinada por DRX nas subamostras não tratadas (NT) e em subamostras submetidas a diferentes tempos de dissolução de amostras goethíticas (G) e hematíticas (H)

Tempo	Amostra										
	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11
	Al ³⁺ -substituição, mol mol ⁻¹										
0(NT)	0,19 0,38	0,22 0,34	0,17 0,23	0,37	0,22 0,26	0,14 0,22	0,01	0,19 0,37	0,25	0,09	0,23
5	- ¹	-	-	-	-	-	-	0,22 0,39	-	0,10	-
10	-	-	-	-	-	0,19 0,23	-	-	0,26	-	-
20	0,18 0,39	-	0,21	-	-	-	0,01	-	-	0,09	0,25
40	-	0,25 0,32	-	-	0,26	0,19	-	-	-	-	-
60	-	-	-	0,27 0,36	-	-	0,00	0,25 0,41	0,25	0,12	-
120	-	-	0,21	-	-	-	0,00	-	-	-	-
240	0,27 0,38	0,32 0,39	0,23	-	0,23 0,28	0,18 0,25	-	-	0,31	-	0,22 0,26
480	-	-	0,24 0,26	0,29	-	-	-	0,27 0,39	-	-	-
720	0,27 0,40	-	-	0,37	0,25	-	-	0,32 0,39	-	-	-
3840	-	-	-	0,35	0,25 0,31	-	-	0,33 0,37	-	-	0,26 0,34
	H12	H13	H14	H15	H16	H17	H18	H19	H20	H21	H22
0 (NT)	0,12	0,10	0,09	0,12	0,12	0,08	0,13	0,12	0,14	0,10	0,12
5	0,12	-	-	0,13	-	0,08 0,20	-	-	-	-	-
10	-	0,10	0,10	-	0,10	-	0,14	0,13	0,14	0,12	0,14
20	0,12	-	-	-	-	0,10 0,16	-	-	-	-	-
40	-	0,12	-	0,13	0,10	-	0,14	0,12	0,13	0,12	0,14
60	0,14	-	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-
80	-	0,13	-	0,13	0,12	-	0,14	0,12	0,15	0,12	-
120	0,15	-	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-

⁽¹⁾ Não estimado.

denciadas pela diminuição da declividade das mesmas, indicando claramente mudanças na taxa de dissolução da goethita. Nas amostras hematíticas e nas goethíticas não-latossólicas (G7 e G10), a dissolução foi praticamente linear até aproximadamente 80 % da dissolução do Fe_{d-20}. As curvas desaceleratórias obtidas na dissolução redutiva podem ser resultado da não-penetração dos transportadores de elétrons nos interdomínios da goethita, no caso o ânion ditonito (S₂O₄²⁻) (segundo os raios de Van Der Waals mede 0,742 nm na maior dimensão), limitando, assim, a dissolução à superfície externa dos cristais (Torrent et al., 1987). Essa hipótese é apoiada pela tendência de diminuição da ASE da goethita, conforme mencionado anteriormente.

Segmentação das curvas de dissolução

As curvas de dissolução foram segmentadas em intervalos em que o comportamento dissolutivo foi linear, conforme exemplificado com as amostras goethíticas G4 e G6, e hematíticas H16 e H22, conforme dos gráficos da figura 2a, b. As taxas de dissolução em cada segmento linear, estimadas a partir do coeficiente angular da equação da reta (Quadro 7), refletiram a dissolução de cristais com similar estabilidade.

Valores positivos dos interceptos em equações lineares utilizadas para descrever a dissolução de óxidos de Fe foram interpretados por Torrent et al. (1987) como correspondentes ao teor de Fe dos tipos

Quadro 6. Estimativa da substituição por Al³⁺ na goethita e na hematita, determinada via extração química ao longo das dissoluções seletivas de amostras goethíticas (G) e hematíticas (H)

Tempo	Amostra										
	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11
Al ³⁺ -substituição, mol mol ⁻¹											
5	0,27	0,24	0,12	0,23	-	0,18	0,10	0,25	0,18	0,12	-(¹)
10	0,27	0,23	0,12	0,20	0,10	0,19	0,10	0,25	0,17	0,13	-
20	0,27	0,24	0,11	0,23	0,11	0,17	0,07	0,25	0,17	0,11	-
40	0,30	0,28	0,15	0,26	0,14	0,19	0,08	0,29	0,23	0,13	-
60	0,29	0,30	0,15	0,26	0,14	0,20	0,08	0,31	0,22	0,15	-
120	0,36	0,32	0,16	0,26	0,12	0,21	0,06	0,31	0,23	0,12	-
240	0,36	0,31	0,18	0,31	0,15	0,21	(0,07)	0,37	0,24	(0,11)	-
480	0,37	-	0,21	0,31	0,19	0,22	-	-	-	-	-
720	0,36	0,30	0,20	0,33	0,20	0,19	-	0,35	0,25	-	-
1920	0,38	0,32	(0,22)	0,33	0,26	0,20	-	0,38	0,27	-	-
3840	0,38	0,32	-	0,34	0,30	0,20	-	0,39	0,26	-	-
	H12	H13	H14	H15	H16	H17	H18	H19	H20	H21	H22
5	0,09	0,11	0,09	0,09	0,10	0,13	0,10	0,11	0,12	0,13	0,09
10	0,09	0,09	0,08	0,09	0,09	0,10	0,09	0,11	0,12	0,12	0,09
20	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08	0,09	0,08	0,08	0,10	0,10	0,08
40	0,09	0,10	0,10	-	0,10	0,09	0,10	0,10	0,11	0,10	0,09
60	0,09	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09	0,10	0,09	0,10	0,10	0,09
120	0,08	0,09	0,10	0,08	0,07	0,08	0,09	0,08	0,09	-	0,08
240	0,08	0,09	0,11	0,09	0,09	0,10	0,09	0,08	0,11	0,10	0,09
480	0,08	0,11	0,11	0,09	0,09	0,11	(0,12)	0,08	0,11	0,10	(0,14)
720	(0,11)	(0,12)	(0,13)	(0,11)	(0,11)	(0,16)	-	(0,12)	(0,17)	(0,14)	-

(¹) - Aliquota perdida. () Dissolução concluída.

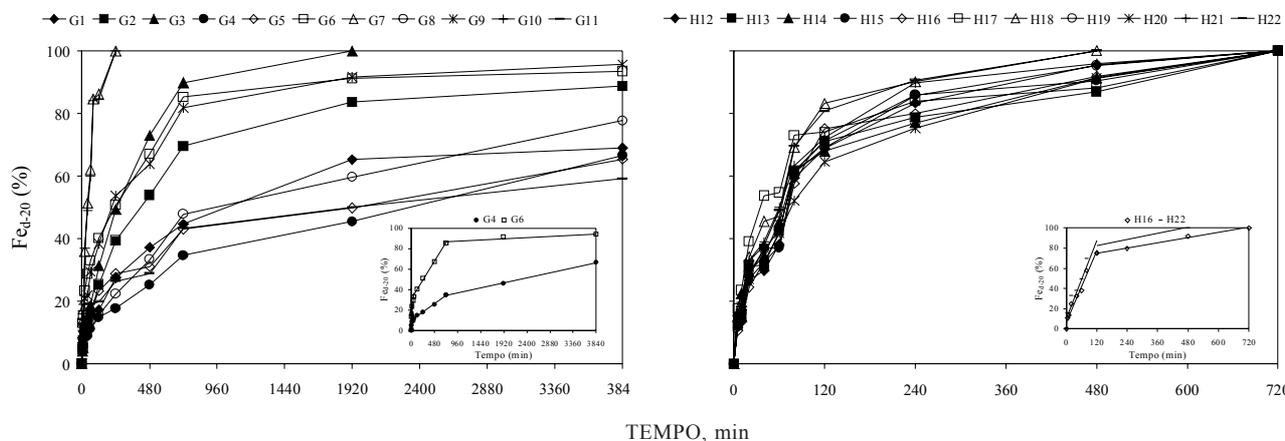


Figura 2. Percentagem de ferro dissolvido ao longo das dissoluções seletivas das amostras goethíticas (a) e hematíticas (b). No detalhe, curvas de dissolução segmentadas em intervalos lineares das amostras goethíticas G4 e G6 (a) e hematíticas H16 e H22 (b).

metaestáveis Ferrihidrita e lepidocrocita, extraídos seletivamente por oxalato de NH₄ (Fe_o). Isto ficou evidenciado pela rápida dissolução da lepidocrocita presente na G7 (Figura 1a, c). Entretanto, o teor de Fe_o determinado nas amostras estudadas (Quadro 1) foi menor do que o indicado pelos interceptos nas equações lineares do primeiro segmento de dissolução (Quadro 7), os quais variaram de 2,61 a 8,72, nas amostras goethíticas, e de 6,87 e 13,29, nas hematíticas. Isto indica que fases de goethita e hematita de baixa cristalinidade, ou superfícies defeituosas destas, podem ter solubilizado tão rapidamente quanto os tipos metaestáveis.

As percentagens de Fe_{d-20} dissolvido em cada subamostra ao longo da dissolução, bem como a soma destas relativa a cada segmento linear das curvas de dissolução, são apresentadas na figura 3. Com base na taxa de dissolução de Fe, estimada a partir do coeficiente angular da reta (*b* mg min⁻¹) em cada segmento linear (Quadro 7), foram estabelecidos graus de estabilidade para a goethita e hematita, conforme a seguinte escala: baixa, média e alta estabilidade, respectivamente para os cristais dissolvidos no primeiro (*b* ≥ 0,15), no segundo (0,15 > *b* > 0,01) e no terceiro (*b* ≤ 0,01) segmentos lineares. Um quarto grau de estabilidade, chamado

Quadro 7. Equação linear da reta e coeficiente de correlação dos diferentes segmentos lineares das curvas de dissolução das amostras goethíticas (G) e hematíticas (H)

Amostra	Segmento linear					
	Primeiro	r	Segundo	r	Terceiro	r
G1	$\hat{y} = 0,22x + 4,30$	0,89	$\hat{y} = 0,04x + 14,03$	0,99	$\hat{y} = 0,002x + 61,59$	1,00
G2	$\hat{y} = 0,24x + 2,70$	0,95	$\hat{y} = 0,08x + 15,61$	0,99	$\hat{y} = 0,006x + 68,15$	0,92
G3	$\hat{y} = 0,29x + 2,61$	0,94	$\hat{y} = 0,11x + 18,39$	0,99	$\hat{y} = 0,008x + 83,86$	1,00
G4	$\hat{y} = 0,15x + 2,94$	0,89	$\hat{y} = 0,03x + 9,702$	0,99	$\hat{y} = 0,010x + 26,69$	0,99
G5	$\hat{y} = 0,17x + 5,32$	0,92	$\hat{y} = 0,03x + 19,86$	0,96	$\hat{y} = 0,007x + 37,08$	0,99
G6	$\hat{y} = 0,47x + 8,35$	0,91	$\hat{y} = 0,08x + 30,31$	0,99	$\hat{y} = 0,002x + 84,61$	0,93
G7	$\hat{y} = 0,97x + 8,13$	0,98	$\hat{y} = 0,10x + 75,52$	0,99		
G8	$\hat{y} = 0,19x + 3,12$	0,92	$\hat{y} = 0,05x + 9,79$	0,99	$\hat{y} = 0,010x + 41,16$	0,99
G9	$\hat{y} = 0,42x + 6,09$	0,92	$\hat{y} = 0,07x + 29,38$	0,98	$\hat{y} = 0,004x + 80,71$	0,93
G10	$\hat{y} = 0,94x + 8,72$	0,98	$\hat{y} = 0,11x + 74,21$	0,98		
G11	$\hat{y} = 0,26x + 4,49$	0,92	$\hat{y} = 0,03x + 16,28$	0,97	$\hat{y} = 0,005x + 39,98$	0,99
b médio	0,4158 ± 0,29		0,07 ± 0,03		0,006 ± 0,003	
H12	$\hat{y} = 0,55x + 8,21$	0,97	$\hat{y} = 0,03x + 76,20$	0,97		
H13	$\hat{y} = 0,65x + 7,87$	0,96	$\hat{y} = 0,05x + 66,05$	0,99		
H14	$\hat{y} = 0,52x + 12,82$	0,95	$\hat{y} = 0,05x + 63,27$	0,99		
H15	$\hat{y} = 0,55x + 10,41$	0,96	$\hat{y} = 0,03x + 78,11$	0,98		
H16	$\hat{y} = 0,59x + 6,87$	0,99	$\hat{y} = 0,04x + 70,22$	0,99		
H17	$\hat{y} = 0,79x + 13,29$	0,95	$\hat{y} = 0,04x + 70,54$	0,98		
H18	$\hat{y} = 0,64x + 12,66$	0,97	$\hat{y} = 0,05x + 78,26$	0,99		
H19	$\hat{y} = 0,54x + 11,04$	0,96	$\hat{y} = 0,03x + 79,41$	0,98		
H20	$\hat{y} = 0,49x + 10,04$	0,97	$\hat{y} = 0,06x + 59,83$	0,99		
H21	$\hat{y} = 0,56x + 13,16$	0,96	$\hat{y} = 0,02x + 84,90$	0,99		
H22	$\hat{y} = 0,64x + 11,25$	0,97	$\hat{y} = 0,05x + 79,02$	0,98		
b médio	0,59 ± 0,08		0,04 ± 0,01			

$\hat{y} = b x + a$, em que: $y = \text{Fe}_{d^{\text{t}20}}$; b = coeficiente angular da reta; x = tempo; a = intercepto.

de muito alto, foi atribuído aos cristais não dissolvidos nas subamostras submetidas a 3.840 min de dissolução (etapa 12), representados pelos teores de Fe nelas remanescentes, os quais são indicados como etapa de número 13 (Figura 3).

Nas amostras cambissólicas (G7 e G10), aproximadamente 85 % da goethita apresentou baixa estabilidade, sendo dissolvida no primeiro segmento linear (etapas 1 a 6), enquanto os 15 % restantes, de média estabilidade, foram dissolvidos no segundo segmento (etapas 7 e 8) (Figura 3a, b). Este padrão dissolutivo foi consistente com a homogeneidade mineralógica da goethita nessas populações. A rápida taxa de dissolução da goethita nessas amostras, no primeiro segmento linear ($b > 0,90 \text{ mg min}^{-1}$) (Quadro 7), foi parcialmente explicada pela elevada ASE (95 a $114 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Quadro 4) e pela baixa substituição por Al^{3+} ($< 0,12 \text{ mol mol}^{-1}$) (Quadros 5 e 6).

As amostras goethíticas de ambientes pedogênicos mais antigos (horizontes B latossólicos e plântico) apresentaram populações heterogêneas de goethita, representadas pela dissolução do Fe em três segmentos lineares, além de apresentarem cristais de muito alta estabilidade, que persistiram ao final da dissolução (etapa 13). As amostras G2, G3, G6 e G9 foram agrupadas pela dominância de goethitas de

média estabilidade, representadas pelos teores de Fe dissolvidos no segundo segmento linear (entre 45 e 71 %) (Figura 3c, d). Duas combinações mineralógicas justificaram a predominância de goethitas com média estabilidade nessas amostras. Nas amostras G3 e G6, a goethita combinou valores intermediários de substituição por Al^{3+} , com amplitudes de 0,12 a 0,22 mol mol^{-1} e de 0,14 a 0,26 mol mol^{-1} , respectivamente, para as estimativas via extração química e por DRX (Quadros 5 e 6); com valores também intermediários de DMC (110) (Quadro 2) e, consequentemente, ASE (Quadro 4). Na G9, a goethita apresentou alta substituição por Al^{3+} (entre 0,25 e 0,31 mol mol^{-1}), combinada porém, com uma elevada ASE.

As amostras G1, G4, G5, G8 e G11 formam um grupo com elevado teor de Fe (entre 36 e 65 %) em goethitas de alta e muito alta estabilidade (Figura 3e, f). Nestas amostras, reflexões segmentadas do plano 111 foram detectadas já nas subamostras NT, indicando a ocorrência de goethitas com alta substituição por Al^{3+} ($> 0,26 \text{ mol mol}^{-1}$), associadas a goethitas com substituição intermediária (0,19 a 0,22 mol mol^{-1}) (Quadro 5).

As características mineralógicas da goethita avaliadas após 720 min de dissolução (etapa 10 – Figura 3e, f) representam somente goethitas com alta substituição por Al^{3+} e alta cristalinidade em relação ao conjunto das amostras estudadas.

Entretanto, não foi possível estabelecer as causas da dissolução diferencial destas goethitas no terceiro e no quarto segmentos e no enquadramento dessas causas em graus de alta e muito alta estabilidade, conforme a escala proposta neste estudo.

A correlação entre a estimativa por DRX da substituição por Al^{3+} na goethita e a razão Gb/

(Gb + Ct) das amostras goethíticas latossólicas (Figura 4a) confirmaram que goethitas com elevada substituição por Al^{3+} (alta e muito alta estabilidade) encontram-se normalmente associadas com maiores proporções de gibbsita em relação à caulinita, caracterizando solos fortemente dessilicados e com alta atividade do Al (Fitzpatrick & Schwertmann,

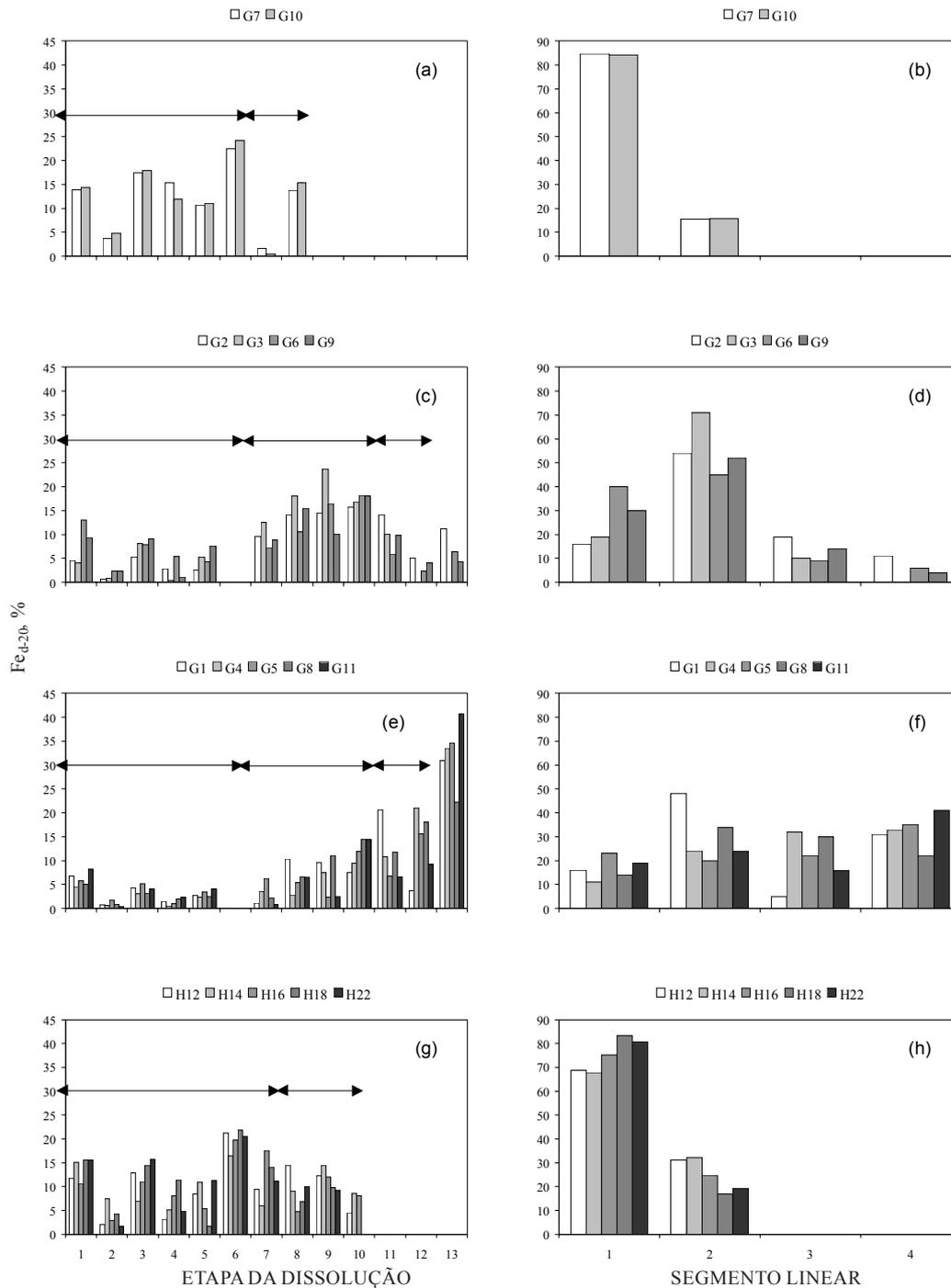


Figura 3. Percentagens de ferro dissolvido em cada etapa da dissolução (a, c, e, g), e soma das percentagens de ferro (Fe_{d-20}) relativas a cada segmento linear (b, d, f, h) das curvas de dissolução das amostras goethíticas (G) e de cinco amostras hematíticas (H). (↔) indicam as etapas de dissolução referentes a cada segmento linear.

1982; Schwertmann & Kämpf, 1985). Entretanto, para as mesmas amostras, associações mais estreitas que a anterior foram obtidas por correlações entre a razão Gb/(Gb + Ct) das amostras com a proporção de Fe (Fe_{d-20}), referente somente às goethitas de alta e muito alta estabilidade (Figura 4b), e com a proporção de Fe (Fe_{d-20}), referente somente às goethitas de baixa e média estabilidade (Figura 4b), indicando a eficiência desta metodologia na interpretação das condições pedoambientais.

Examinando o teor de Fe_{d-80} das amostras goethíticas latossólicas (Quadro 1), foram identificados três grupos, cujos teores foram semelhantes: (a) amostras G1, G2 e G11 (45 a 54 g kg⁻¹); (b) amostras G3 e G8 (111 a 114 g kg⁻¹); e (c) amostras G4, G5, G6 e G9 (77 a 79 g kg⁻¹). Em todos os grupos, ocorreram populações diferenciadas quanto ao padrão dissolutivo dos cristais de goethita (Figura 3), indicando que, embora semelhantes quanto ao tipo e conteúdo do óxido de Fe, as amostras de cada grupo podem apresentar comportamento diferenciado.

As populações de hematita caracterizaram-se pela homogeneidade de seus cristais, refletida pela dissolução média de 73 % do Fe_{d-20} no primeiro segmento (Figura 3g, h). Estes resultados confirmam a homogeneidade mineralógica dos cristais de hematita ao longo das dissoluções seletivas (Quadros 3 e 4), semelhante àquela verificada nas populações de goethita não-latossólicas (G7 e G10). O monitoramento da dissolução por DRX indicou que a maghemita presente em amostras hematíticas atingiu taxas semelhantes às apresentadas pela hematita no primeiro segmento, conforme indicou o decaimento uniforme das reflexões desses minerais nos difratogramas (Figura 1b e d). Os teores de Fe_{d-20} dissolvidos no segundo segmento são, provavelmente, resultado da dissolução de domínios mais coerentes dos cristais de hematita, cuja maior estabilidade pode estar relacionada com a maior concentração de Al nesta porção, conforme indicou dissolução incongruente do Fe e do Al (distribuição côncava) no decorrer das dissoluções.

Além disso, neste segmento, devem ser considerados os teores de Fe_{d-20} resultantes da dissolução da goethita, presente em pequenas quantidades nestas amostras (Quadro 1). O fato de as populações de hematita terem apresentado maior homogeneidade pode estar relacionado com a maior especificidade de sua formação no estado sólido a partir da ferrihidrita, ao contrário da goethita que é formada via solução e, portanto, passível de maior influência do meio (Schwertmann & Taylor, 1989).

Comparativamente, as taxas de dissolução dos cristais de hematita foram inferiores às taxas de goethita que combinaram baixa substituição por Al^{3+} e alta ASE (G7 e G10). Com relação aos demais

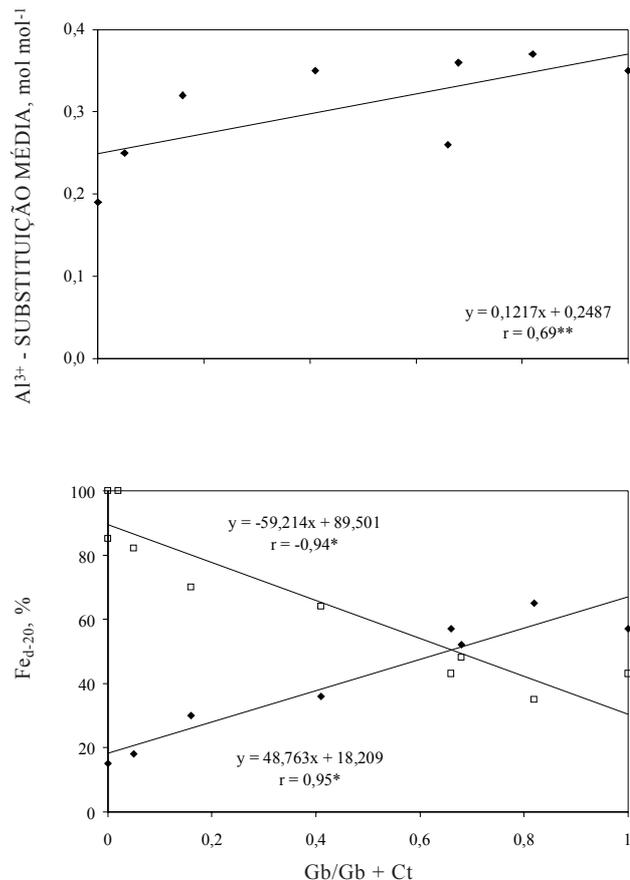


Figura 4. Correlações entre a razão Gb/(Gb + Ct) das amostras goethíticas latossólicas e a estimativa da substituição por Al^{3+} na goethita em mol mol⁻¹, obtida por DRX (a); a proporção de Fe_{d-20} relativo a goethitas de alta e muito alta estabilidade (♦) e a proporção de Fe_{d-20} relativo a goethitas de baixa e média estabilidade (□) (b). * e ** coeficiente da equação significativo a 1 e 5 %, respectivamente.

tipos de goethitas caracterizadas neste estudo, inclusive as de baixo grau de estabilidade, os cristais de hematita demonstraram sempre estabilidade inferior (Quadro 7), confirmando observações de outros autores (Macedo & Bryant, 1989; Jeanroy et al., 1991; Trolard et al., 1995).

CONCLUSÕES

1. Populações de goethita nos Latossolos estudados mostraram-se heterogêneas quanto à substituição por Al^{3+} e morfologia e tamanho dos cristais (cristalinidade), fato que indica seu caráter poligenético e amplia a utilização deste mineral como indicador pedoambiental e de processos pedogenéticos. Já as populações de hematita foram homogêneas, da mesma forma que populações de goethita de ambientes pedogenéticos jovens não-gibbsíticos.

2. A substituição por Al^{3+} e a cristalinidade, estimadas pelo diâmetro médio do cristal (DMC) e área superficial específica (ASE), foram indicadores eficientes da estabilidade à dissolução por redução para a goethita.

3. A hematita apresentou menor estabilidade à dissolução por redução que a goethita, exceto quando a última combinou baixa substituição por Al^{3+} e baixa cristalinidade.

4. Nas amostras goethíticas, a proporção de cristais de goethita de alta e muito alta estabilidade (alta substituição por Al^{3+} e cristalinidade) ou de baixa e média estabilidade (baixa substituição por Al^{3+} e ASE) apresentou-se associada, respectivamente, a uma maior ou menor proporção de gibbsita em relação à caulinita nas amostras.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos professores Nilton Curi e José Maria de Lima, da Universidade Federal de Lavras, Lavras (MG), que possibilitaram as análises de DRX.

LITERATURA CITADA

- ALMEIDA, J.A.; MAÇANEIRO, K.C. & KLAMT, E. Mineralogia da fração argila de solos vermelhos com horizontes superficiais brunados do Planalto de Lages (SC). R. Bras. Ci. Solo, 24:815-828, 2000.
- ANAND, R.R. & GILKES, R.J. Iron oxides in lateritic soils from Western Australia. J. Soil Sci., 38:607-622, 1987.
- CORNELL, R.M. & GIOVANOLI, R. Acid dissolution of hematites of different morphologies. Clay Miner., 28:223-232, 1993.
- CORNELL, R.M.; POSNER A. M. & QUIRK J.P. Crystal morphology and the dissolution of goethite. J. Inorg. Nucl. Chem., 36:1937-1946, 1974.
- DICK, D.P. & KÄMPF, N. Comparação da extração de ferro com HCL 6N, H_2SO_4 1:1 e ditionito-citrato-bicarbonato de sódio em horizontes B-latossólicos. R. Bras. Ci. Solo, 12:185-188, 1988.
- DICK, D.P. Caracterização de óxidos de ferro e adsorção de fósforo na fração argila de horizontes B latossólicos. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1986. 196p. (Tese de Mestrado)
- FITZPATRICK, R.W. & SCHWERTMANN, U. Al-substituted goethite – na indicador 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., 55:1143-49, 1991.
- JACKSON, M.L. Soil chemical analysis. Advanced course. 2.ed. 1965. 991p. Não publicado.
- JEANROY, E.; RAJOT, J.L.; PILLON, P. & HERBILLON, A.J. Differential dissolution of hematite and goethite in dithionite and its implication on soil yellowing. Geoderma, 50:79-94, 1991.
- KÄMPF, N. Die Eisenoxidmineralogie einer Klimasequenz von Böden aus Eruptiva in Rio Grande do Sul, Brasilien. Freising, Technische Universität München, 1981. 271p. (Tese de Doutorado)
- KÄMPF, N. X-ray diffraction of iron oxides of selected samples from the VIIIth international soil classification workshop pedons. In: BEINROTH, F.H.; CAMARGO, M.N. & ESWARAN, H., eds. International Soil Classification Workshop - Classification, Characterization and Utilization of Oxisols, 8., Rio de Janeiro, 1988. Proceedings. Rio de Janeiro, 1988. p.139-144.
- KÄMPF, N. & CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R., eds. Tópicos em ciência do solo, Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v.1. p.107-138.
- KÄMPF, N. & DICK, D. Óxidos de ferro em Cambissolos Brunos no Rio Grande do Sul e Sul de Minas Gerais. R. Bras. Ci. Solo, 8:183-188, 1984.
- KÄMPF, N.; RESENDE, M. & CURI, N. Iron oxides in brazilian oxisols. In: BEINROTH, F. H.; CAMARGO, M.N. & ESWARAN, H., eds. International Soil Classification Workshop - Classification, Characterization and Utilization of Oxisols, 8., Rio de Janeiro, 1988. Proceedings. Rio de Janeiro, 1988. p.71-77.
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5 M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soil. Clays Clay Miner., 30:401-408, 1982.
- KER, J.C. Mineralogia, sorção e dessorção de fosfato, magnetização e elementos traços de latossolos do Brasil. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1995. 181p. (Tese de Doutorado)
- INDA JUNIOR, A.V. Caracterização de goethita e hematita em solos poligenéticos. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.126p. (Tese de Doutorado)
- KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York, J. Wiley Sons, 1974. 966p.
- MACEDO, J. & BRYANT, R.B. Preferential microbial reduction of hematite over goethite in a brazilian oxisol. Soil Sci. Soc. Am. J., 53:1114-1118, 1989.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: CLAYS & CLAY MINERAL CONFERENCE, London, Proceedings. London, 1960, p.317-327.
- MOTTA, P. E. F. & KÄMPF, N. Iron oxide properties as support to soil morphological features for prediction of moisture regimes in Oxisols of Central Brazil. Z. Pflanzenernähr Bodenk., 155:385-390, 1992.

- MUGGLER, C.C. Polygenetic oxisols on tertiary surfaces, Minas Gerais, Brazil. Wageningen, Wageningen Agricultural University, 1998. 186p. (Tese de Doutorado)
- PHILIPS ANALYTICAL X-RAY ALMELO. Automatic power diffraction, version 3.6g. Eindhoven-Netherlands, Philips Electronics, 1995.
- RUAN, H.D. & GILKES, R.J. Acid dissolution of synthetic aluminous goethite before and after transformation to hematite by heating. *Clay Miner.*, 30:55-65, 1995a.
- RUAN, H.D. & GILKES, R.J. Dehydroxylation of aluminous goethite: Unit cell dimensions, crystal size and surface area. *Clays Clay Miner.*, 43:196-211, 1995b.
- SCHULZE, D.G. & SCHWERTMANN, U. The influence of aluminium on iron oxides: X. Properties of Al-substituted goethites. *Clay Miner.*, 19:521-539, 1984.
- SCHULZE, D.G. Identification of soil iron oxides minerals by differential X-ray diffraction. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45:437-440, 1981.
- SCHULZE, D.G. The influence of aluminum on iron oxides: VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. *Clays Clay Miner.*, 32:36-44, 1984.
- 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. & LATHAM, M. Properties of iron oxides in New Caledonian oxisols. *Geoderma*, 39:105-123, 1986.
- 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.379-438.
- SCHWERTMANN, U. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk.*, 105:194-202, 1964.
- SCHWERTMANN, U. Some properties of soil and synthetic iron oxides. In: STUCKI, J.W.; GOODMAN, B.A. & SCHWERTMANN, U., eds. *Iron in soils and clay minerals*. Dordrecht, Proc. Nato Advanced Study Institute, 1988. p.203-250. (NATO 451 studies)
- SCHWERTMANN, U. Solubility and dissolution of iron oxides. *Plant Soil*, 130:1-25, 1991.
- SCHWERTMANN, U. The influence of aluminium on iron oxides: IX. Dissolution of Al-goethites in 6M HCl. *Clay Miner.*, 19:9-19, 1984.
- SCHWERTMANN, U.; CAMBIER, P. & MURAD, E. Properties of goethites of varying crystallinity. *Clays Clay Miner.*, 33:369-378, 1985.
- SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R.W.; TAYLOR, R.M. & LEWIS, D.G. The influence of aluminum on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al-substituted hematites. *Clays Clay Miner.*, 27:105-112, 1979.
- SINGH, B. & GILKES, R.J. Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of south-western Australia. *J. Soil Sci.*, 43:77-98, 1992.
- STRAUSS, R.; BRÜMMER, G.W. & BARROW, N.J. Effects of crystallinity of goethite: Preparation and properties of goethites of differing crystallinity. *European J. Soil Sci.*, 48:87-99, 1997.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U. & BARRON, V. The reductive dissolution of synthetic goethite and hematite in dithionite. *Clay Miner.*, 22:329-337, 1987.
- TROLARD, F.; BOURRIE, G.; JEANROY, E.; HERBILLON, A.J. & MARTIN, H. Trace metals in natural iron oxides laterites: A study using selective kinetic extraction. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 7:1285-1297, 1995.