

CARACTERIZAÇÃO E GÊNESE DE PERFIS PLÍNTICOS DESENVOLVIDOS DE ARENITO DO GRUPO BAURU. I - QUÍMICA⁽¹⁾

M. R. COELHO⁽²⁾ & P. VIDAL-TORRADO⁽³⁾

RESUMO

Plintita e petroplintita são feições de ocorrência comum nos solos desenvolvidos de arenitos do Grupo Bauru, Formação Adamantina, nas regiões norte e oeste do estado de São Paulo. Com o objetivo de avaliar os atributos químicos, bem como os processos pedogenéticos envolvidos na formação desses materiais e dos perfis onde ocorrem, foram estudados dois solos da baixa meia encosta de uma vertente representativa da paisagem local, constituída por feições plínticas, petroplínticas e mosqueados. O estudo foi realizado na Estação Experimental de Agronomia de Pindorama do Instituto Agronômico de Campinas (IAC), região norte do estado de São Paulo. Com base nas análises pedológicas de rotina, dissoluções seletivas e fluorescência de raios-X, constatou-se a origem predominantemente oxidica das glébulas estudadas, não associadas a compostos orgânicos, com baixos teores de manganês e maiores conteúdos de ferro pouco cristalino nas plintitas, comparativamente às petroplintitas. A segregação e precipitação de ferro em massa, os mecanismos de eluviação-iluviação das argilas e compostos de ferro, a ferrólise, bem como a degradação dos horizontes petroplínticos, liberando ferro para a formação da plintitas sotopostas, correspondem aos principais processos pedogenéticos atuantes nos perfis estudados, os quais influenciam sobremaneira os atributos químicos dos horizontes saprolíticos dos perfis plínticos.

Termos de indexação: plintita, petroplintita, dissoluções seletivas, fluorescência de raios-X.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Mestrado apresentada, pelo primeiro autor, 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.

⁽²⁾ 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@cnps.embrapa.br

⁽³⁾ 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). I - CHEMICAL PROPERTIES*

Plinthite and petroplinthite are commonly present features in soils developed on sandstone of the Bauru Group, Adamantina Formation, in the northern and western region of São Paulo State. The objective of this study was to evaluate chemical properties as well as pedogenic processes that led to the formation of these materials and the soil profile. Two soils at the foot of a representative mountainside of the local landscape with plinthic, petroplinthic and mottling features were selected within areas of the Experimental Station Pindorama of the Agronomic Institute Campinas (IAC), in the North of São Paulo State. Based on pedological routine analyses, selective dissolution, and X-ray fluorescence, the predominantly oxidic origin of the gleabules was diagnosed. These gleabules are not associated with organic compounds, contain low amounts of manganese, and higher levels of poor crystalline iron in the plinthites than in the petroplinthites. Main pedogenic processes that affected chemical characteristics of the saprolitic horizons in the studied profiles are: segregation and precipitation of high amounts of iron; mechanisms of eluviation-iluviation of clay and iron compounds, the ferrolysis; degradation of the petroplinthic horizons releasing iron to originate underlying plinthite.

Index terms: plinthite, petroplinthite, selective dissolution, X-ray fluorescence.

INTRODUÇÃO

Materiais ricos em ferro, tais como: horizontes litoplínticos (EMBRAPA, 1999) e ferricretes, que são duros ou cimentados (Bourman, 1993), apresentam ampla variabilidade de características químicas, morfológicas e mineralógicas (Alexander & Cady, 1962; Sivarajasingham et al., 1962), relacionada com a idade, grau de evolução e natureza da rocha de origem dos quais eles derivam (Ibanga, 1980; Roquin et al., 1990). No entanto, uma característica comum desses materiais é seu elevado conteúdo de ferro e, ou, alumínio, quando comparado a outros constituintes (Sivarajasingham et al., 1962). Considerando apenas o ferro, seus teores excepcionalmente atingem 75 g kg^{-1} de Fe_2O_3 , mas, geralmente, variam de 400 a 650 g kg^{-1} (Tardy, 1993).

Embora os elementos ferro, alumínio e silício sejam os mais abundantes constituintes dessas feições ferruginosas, muitos outros estão frequentemente associados, porém em menores proporções (Roquin, et al., 1990). Titânio, por exemplo, pode mesmo atingir proporções significativas (Sivarajasingham et al., 1962) e, em geral, representa uma acumulação relativa do material parental (Ibanga, 1980). O manganês pode ocorrer sob várias formas, predominantemente amorfas (McKenzie, 1989), muitas vezes constituindo o principal elemento de nódulos e concreções enegrecidas e concentra-se nas glébulas ferruginosas, seja na forma de "coatings", seja na de veios ou manchas pretas (Taylor & MacKenzie, 1966).

Apesar de pouco documentadas, a petroplintita e a plintita ocorrem de forma frequente nos solos derivados da Formação Adamantina, regiões norte

e oeste do estado de São Paulo, onde, muitas vezes, ocorrem perfis completamente dominados por essas feições. Apresentam-se com diferentes padrões morfológicos, quantidade de material nodular, espessura dos horizontes (petroplíntico e plíntico), profundidade de ocorrência, classes e atributos dos solos onde ocorrem e posição que ocupam na paisagem (Coelho et al., 2001). Os trabalhos que avaliam a constituição desses materiais, além de sua caracterização como constituinte do regolito, possibilitam um melhor entendimento da evolução dos sistemas de intemperismo e, com isso, fornecem informações imprescindíveis ao estudo dos mecanismos envolvidos na sua gênese, principalmente quando uma filiação é estabelecida entre os diferentes horizontes dos perfis estudados.

O presente trabalho objetiva caracterizar quimicamente as diferentes feições ferruginosas e os perfis onde ocorrem, bem como utilizar o comportamento dos elementos químicos identificados a fim de proporcionar o entendimento de alguns mecanismos envolvidos na gênese dos perfis plínticos. Para tanto, foram selecionados dois perfis de solos desenvolvidos dos arenitos cretácicos da Formação Adamantina do Grupo Bauru, e localizados na baixa meia encosta de uma vertente representativa da paisagem local, dominada por feições plínticas, petroplínticas e mosqueados.

MATERIAL E MÉTODOS

Meio físico

O estudo foi realizado na Estação Experimental de Agronomia de Pindorama do Instituto Agrônomico

(IAC), situada ao sul do município de Pindorama, nas coordenadas geográficas 21 ° 13 ' de latitude sul e 48 ° 56 ' de longitude oeste. De acordo com o mapa geológico do estado de São Paulo (IPT, 1981), a Estação localiza-se na região sob domínio do Grupo Bauru, Formação Adamantina, caracterizada por apresentar bancos de arenitos com granulação fina a muito fina, alternados com lamitos, siltitos e arenitos lamíticos, sendo comum a ocorrência de seixos de argilito, cimento e de nódulos carbonáticos (Soares et al., 1980).

O clima da região enquadra-se no tipo Aw, segundo a classificação de Köppen, definido como tropical úmido com estação chuvosa no verão e seca no inverno, com precipitação média anual de 1.390 mm.

Trabalho de campo

Consistiu na seleção do segmento de vertente que melhor caracterizava as diferentes classes de solos

com ocorrência expressiva e representativa das feições ferruginosas. Conhecido o segmento, foram abertas duas trincheiras. A localização dessas, a classificação e a morfologia detalhada dos solos, bem como a distribuição lateral e vertical dos horizontes e camadas do segmento estudado, são apresentadas por Coelho et al. (2001). No entanto, o quadro 1 mostra a classificação e alguns dos principais atributos morfológicos referentes aos perfis estudados.

Análises laboratoriais

No laboratório, as amostras de solo foram secas ao ar, destorroadas com um martelo de borracha e passadas em peneira nº 10 (malha de 2 mm), obtendo a fração terra fina seca ao ar (TFSA), onde foram realizadas as análises granulométricas e químicas.

As amostras provenientes dos horizontes plínticos e petroplínticos foram submetidas ao peneiramento por via úmida em peneira nº 10 para separar os

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 ⁽¹⁾					
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

⁽¹⁾ EMBRAPA (1999).

nódulos da matriz interglebular. Posteriormente, os nódulos foram individualmente escovados em água corrente, secos ao ar, triturados em moinho mecânico e passados em peneira nº 10. O solo dos horizontes plínticos e petroplínticos (matriz interglebular) foram secos ao ar, sendo parte destinado à determinação granulométrica e parte às determinações químicas. Apenas o horizonte plíntico do perfil P2 foi submetido aos procedimentos convencionais de preparo das amostras, ou seja, os nódulos e a matriz foram homogeneizados com martelo de borracha e passados em peneira.

Análises químicas de rotina

Essas determinações seguiram os métodos recomendados por Raij et al. (1987).

Dissoluções seletivas

As determinações de ferro, alumínio e manganês livres e amorfos foram feitas segundo o "Manual for Soil and Water Analysis", editado por Buurman et al. (1996). As formas livres foram extraídas após redução dos elementos em meio tampão de citrato e ditionito (DC). As formas amorfas foram extraídas em solução ácida de oxalato, após agitação no escuro durante quatro horas. Para as determinações de ferro e manganês facilmente redutíveis, utilizou-se o método da Hidroxilamina proposto por Gambrell (1996). Todos os elementos foram medidos em espectrofotômetro de absorção atômica.

Ataque sulfúrico

Para obter os elementos com ataque sulfúrico utilizou-se o método preconizado por Vettori (1969), com algumas modificações propostas por Raij & Valadares (1974).

Fluorescência de raios-X

Os teores de silício, alumínio, titânio, ferro e manganês totais foram determinados por fluorescência de raios-X em aparelho Philips, modelo PW 2400.

Análises estatísticas

Os graus de relacionamento entre os teores dos elementos obtidos por ataque sulfúrico e fluorescência de raios-X foram avaliados pela análise de correlação e teste de Student (t) para dados pareados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análises químicas de rotina

Os resultados analíticos de rotina para os perfis estudados são apresentados no quadro 2. De sua análise observa-se que as glébulas dos horizontes petroplínticos apresentaram os menores conteúdos de matéria orgânica dentre todas as amostras analisadas, evidenciando sua origem dissociada deste componente.

Quadro 2. Análises químicas dos perfis P1 e P2

Horizonte	Profundidade	pH			MO	P	K	Ca	Mg	Al	H + Al	SB	CTC7	V	m
		H ₂ O	KCl	CaCl ₂											
					g kg ⁻¹		mmolc kg ⁻¹					%			
Perfil P1															
A	0,00-0,10	6,0	4,8	5,3	19,7	6,2	1,2	12,1	2,8	0,9	19,1	16,2	35,2	46	6
E	0,10-0,25	4,5	4,0	4,1	9,2	3,9	1,7	8,0	2,8	4,9	22,8	12,7	35,7	36	28
Cc-S ⁽¹⁾	0,25-0,45	5,3	4,3	4,6	18,3	2,1	2,8	16,3	8,1	3,2	29,1	26,8	55,8	48	10
Cc-N ⁽²⁾	0,25-0,45	5,5	4,9	5,1	1,2	0,4	2,2	9,2	4,6	0,0	20,3	16,2	36,2	45	0
Cf-S ⁽¹⁾	0,45-0,55	4,9	4,1	4,3	15,4	3,4	2,9	15,4	7,7	4,4	31,8	25,9	57,9	45	13
Cf-N ⁽²⁾	0,45-0,55	5,1	4,7	4,9	14,4	0,5	2,0	9,7	4,7	0,0	20,3	17,0	37,0	46	0
Cr	0,55-1,16	5,3	4,1	4,4	8,3	0,5	1,4	10,9	6,2	12,1	21,1	18,4	39,4	47	40
Crg1	1,16-1,40	4,7	3,8	4,0	4,2	0,6	1,7	6,7	4,3	26,4	26,8	12,7	39,7	32	67
Crg2	1,40-1,80	4,8	3,6	3,8	4,0	0,7	2,3	9,3	6,1	38,2	40,0	17,3	57,3	30	69
Perfil P2															
A	0,00-0,10	5,1	4,2	4,6	20,4	3,8	1,9	10,9	4,9	3,1	24,1	17,9	41,9	43	14
E	0,10-0,26	5,1	4,1	4,3	12,1	0,7	1,4	8,1	1,8	3,9	22,0	11,4	33,4	34	26
Bt1	0,26-0,38	5,2	4,2	4,5	13,0	2,4	3,9	17,8	4,2	7,1	25,2	25,9	50,9	51	21
Bt2	0,38-0,60	5,3	4,3	4,6	8,4	2,3	1,7	21,6	4,8	1,2	25,4	28,7	53,7	53	3
Cc-S ⁽¹⁾	0,60-0,85	5,5	4,6	4,9	13,2	0,8	2,3	21,7	8,2	0,0	23,2	32,3	55,3	58	0
Cc-N ⁽²⁾	0,60-0,85	5,8	5,3	5,6	3,1	0,5	1,4	6,9	2,3	0,0	4,9	10,4	15,4	68	0
Cf ⁽³⁾	0,85-1,10	5,4	4,2	4,4	5,0	0,6	2,6	19,1	11,1	3,1	31,4	32,6	63,6	51	8
Cr	1,10-1,64	5,2	3,9	4,0	4,4	0,7	1,5	4,2	4,1	35,4	38,2	9,5	47,5	20	79
R	1,64-1,90	5,1	3,5	3,7	4,3	0,7	3,6	3,1	4,1	115,5	91,9	10,6	102,6	10	92

⁽¹⁾ Cc-S e Cf-S: matriz interglebular dos horizontes petroplíntico (Cc) e plíntico (Cf) respectivamente. ⁽²⁾ Cc-N e Cf-N: nódulos dos horizontes Cc e Cf respectivamente. ⁽³⁾ Cf: horizonte Cf do perfil P2. Amostra homogeneizada (nódulos + matriz).

A reação do solo manteve-se ligeiramente ácida em todos os horizontes dos perfis estudados. Os menores valores são observados nos horizontes e camada inferiores, principalmente na camada R do perfil P2. Nesta, os baixos valores de pH em KCl (3,5) e CaCl_2 (3,7) registrados estão relacionados com o elevado conteúdo de alumínio (115,2 mmol_c kg⁻¹), como confirmado nas determinações do elemento e acidez potencial.

Associados às variações de pH, os menores conteúdos de cátions básicos trocáveis (SB) e saturação por bases (V) foram verificados nos horizontes Crg1 e Crg2 do perfil P1, bem como no horizonte Cr e camada R do perfil P2, os quais apresentam grande parte de sua CTC ocupada com alumínio trocável, possivelmente relacionados com o mecanismo de ferrólise, conforme indicações de Brinkman (1970). Segundo o autor, esse mecanismo é pronunciado nos solos ácidos sujeitos à redução sazonal. Os perfis estudados permanecem boa parte do período chuvoso com seus horizontes inferiores saturados e mostram uma acentuada oscilação no nível de água, tal como evidenciado nos trabalhos de campo. Além disso, apresentam um conteúdo substancial de ferro (Quadros 3 e 4), possivelmente boa parte dele decorrente de sua mobilização do

horizonte F e deposição nos horizontes inferiores, satisfazendo a exigência da presença do elemento no desenvolvimento da ferrólise.

Assim, esse mecanismo é atuante em todos os perfis estudados, desestruturando e liberando Al da estrutura dos minerais silicatados, os quais ficam livres para ocupar os sítios de troca das argilas ou serem incorporados nas estruturas dos óxidos e hidróxidos de ferro secundários durante a evolução dos solos na paisagem. É mais pronunciado nos horizontes inferiores do perfil P2, não só pelo elevado conteúdo de ferro em relação aos demais horizontes onde a ferrólise é ativa, mas também pelas condições químicas que desfavorecem a formação de gibbsita secundária, possivelmente pelo elevado conteúdo de sílica presente (Anjos et al., 1995) (Quadro 3).

Com relação aos nódulos dos horizontes, estes mostram baixos valores de SB e CTC7 (Quadro 2), com seus menores conteúdos verificados nas petroplintitas (Cc-N) do perfil P2. A mineralogia predominantemente oxidica, a elevada cristalinidade dos óxidos e hidróxidos de ferro e o intenso processo de transformações predominantemente desgastantes que se processam durante a gênese e evolução desses materiais são responsáveis por esses resultados.

Quadro 3. Valores de Ki, Kr e teores de silício, alumínio, ferro, manganês e titânio obtidos por ataque sulfúrico e fluorescência de raios-X

Horizonte	Profundidade	Si _t ⁽⁴⁾	Si _s ⁽⁵⁾	Al _t	Al _s	Fe _t	Fe _s	Mn _t	Mn _s	Ti _t	Ki	Kr
	m	g kg ⁻¹										
Perfil P1												
A	0,00-0,10	401,3	19,3	35,0	13,9	16,2	12,9	0,34	0,31	8,5	2,4	1,2
E	0,10-0,25	372,3	23,0	61,1	19,4	22,9	19,0	0,29	0,31	10,5	2,0	1,0
Cc-S ⁽¹⁾	0,25-0,45	286,4	57,0	110,1	54,9	58,5	48,3	0,23	0,23	12,7	1,8	0,9
Cc-N ⁽²⁾	0,25-0,45	173,0	38,6	62,5	47,4	299,4	219,0	0,21	0,16	5,3	1,4	0,3
Cf-S ⁽¹⁾	0,45-0,55	286,0	65,8	108,8	56,9	57,6	44,5	0,25	0,23	12,0	2,0	1,1
Cf-N ⁽²⁾	0,45-0,55	284,1	42,0	46,8	47,4	157,7	156,9	0,17	0,16	5,1	1,5	0,4
Cr	0,55-1,16	319,8	59,0	87,2	56,3	38,5	37,2	0,25	0,23	9,0	1,8	1,1
Crg1	1,16-1,40	347,1	48,1	75,3	45,7	27,8	31,2	0,22	0,23	7,7	1,8	1,1
Crg2	1,40-1,80	377,4	47,2	50,6	30,7	21,9	21,6	0,18	0,16	4,7	2,6	1,5
Perfil P2												
A	0,00-0,10	414,2	15,9	21,9	13,4	18,3	20,1	0,34	0,31	5,4	2,0	0,81
E	0,10-0,26	411,3	21,1	27,0	17,3	19,2	15,6	0,31	0,31	5,8	2,1	1,09
Bt1	0,26-0,38	363,0	40,1	58,0	43,3	29,7	28,0	0,25	0,23	7,4	1,6	0,96
Bt2	0,38-0,60	347,2	56,6	68,9	55,1	34,7	34,8	0,27	0,23	8,1	1,8	1,07
Cc-S ⁽¹⁾	0,60-0,85	323,8	57,5	81,3	56,8	48,5	41,1	0,38	0,23	9,5	1,7	1,00
Cc-N ⁽²⁾	0,60-0,85	172,5	33,0	58,4	45,7	304,5	272,1	0,20	0,16	5,1	1,2	0,18
Cf ⁽³⁾	0,85-1,10	264,0	96,8	101,9	69,2	85,5	91,7	0,49	0,39	10,2	2,4	1,02
Cr	1,10-1,64	320,4	69,1	85,3	64,2	43,9	44,2	0,70	0,78	10,1	1,8	1,08
R	1,64-1,90	294,4	106,9	93,5	65,9	51,5	55,8	1,00	0,93	12,0	2,8	1,49

⁽¹⁾ Cc-S e Cf-S: matriz intergular dos horizontes petroplíntico (Cc) e plíntico (Cf), respectivamente. ⁽²⁾ Cc-N e Cf-N: nódulos dos horizontes C e Cf, respectivamente. ⁽³⁾ Cf: horizonte Cf do perfil P2. Amostra homogeneizada (nódulos + matriz). ⁽⁴⁾ subscrito s: elemento obtido por ataque sulfúrico. ⁽⁵⁾ subscrito t: elemento obtido por fluorescência de raios-X.

Quadro 4. Teores de ferro (Fe), alumínio (Al) e manganês (Mn) determinados por ditionito-citrato, oxalato e hidroxilamina

Horizonte	Profundidade	Fe _d	Fe _o	Fe _h	Al _d	Al _o	Mn _d	Mn _o	Mn _h	Fe _o /Fe _d	Al _o /Al _d	Al _d /Fe _d
	m	g kg ⁻¹					mg kg ⁻¹			%		
Perfil P1												
A	0,00-0,10	5,51	0,68	0,12	1,32	0,53	68,01	71,69	81,54	12,38	0,24	0,24
E	0,10-0,25	7,68	0,73	0,09	1,78	0,59	43,54	43,19	51,29	9,56	0,23	0,23
Cc-S ⁽¹⁾	0,25-0,45	44,34	1,66	0,11	3,82	1,45	54,59	10,56	19,31	3,73	0,09	0,09
Cc-N ⁽²⁾	0,25-0,45	215,92	11,41	1,19	6,83	1,26	87,90	2,12	8,47	5,28	0,03	0,03
Cf-S ⁽¹⁾	0,45-0,55	40,09	1,78	0,08	5,17	1,53	39,22	5,65	10,00	4,44	0,13	0,13
Cf-N ⁽²⁾	0,45-0,55	149,43	15,12	1,31	7,07	1,44	89,22	8,48	9,07	10,12	0,05	0,05
Cr	0,55-1,16	35,39	1,48	0,05	3,62	1,63	45,19	5,45	7,26	4,19	0,10	0,10
Crg1	1,16-1,40	23,15	1,03	0,04	3,18	1,42	42,36	3,63	4,45	4,47	0,14	0,14
Crg2	1,40-1,80	9,88	0,80	0,03	1,24	1,17	24,71	5,45	12,10	8,08	0,13	0,13
Perfil P2												
A	0,00-0,10	6,52	0,75	0,16	0,87	0,42	121,76	99,51	141,71	11,42	0,13	0,13
E	0,10-0,26	8,70	0,71	0,09	1,16	0,53	104,98	82,84	117,8	8,21	0,13	0,13
Bt1	0,26-0,38	14,60	1,15	0,09	2,71	1,08	47,12	23,65	31,53	7,91	0,19	0,19
Bt2	0,38-0,60	28,78	1,50	0,08	3,67	1,32	63,97	19,62	22,59	5,21	0,13	0,13
Cc-S ⁽¹⁾	0,60-0,85	33,23	1,86	0,11	3,28	1,64	50,07	14,29	17,84	5,59	0,10	0,10
Cc-N ⁽²⁾	0,60-0,85	269,62	6,94	0,83	7,90	1,07	83,97	4,24	4,90	2,58	0,03	0,03
Cf ⁽³⁾	0,85-1,10	86,84	2,42	0,09	4,34	2,68	103,93	69,54	34,80	2,78	0,05	0,05
Cr	1,10-1,64	40,72	2,00	0,11	2,89	2,62	281,76	670,24	168,30	4,92	0,07	0,07
R	1,64-1,90	40,80	2,17	0,48	4,41	6,06	898,05	1545,60	2116,00	5,31	0,10	0,10

⁽¹⁾ Cc-S e Cf-S: matriz intergubular dos horizontes petroplíntico (Cc) e plíntico (Cf), respectivamente. ⁽²⁾ Cc-N e Cf-N: nódulos dos horizontes Cc e Cf, respectivamente. ⁽³⁾ Cf: horizonte Cf do perfil P2. Amostra homogeneizada (nódulos + matriz). Subscritos: d - ditionito; o - oxalato; h - hidroxilamina.

Ataque sulfúrico e fluorescência de raios-X

Os conteúdos de silício, alumínio, ferro, manganês e titânio extraídos dos solos e nódulos estudados encontram-se no quadro 3. Os nódulos mostram os maiores conteúdos de ferro, com valores totais variando de 304,5 g kg⁻¹, na petroplintita (perfil P2), a 157,7 g kg⁻¹, na plintita (perfil P1), enquanto os teores de Si_t e Ti_t correspondem aos menores dentre todas as amostras analisadas (Quadro 3). São de constituição predominantemente oxidica, como pode ser evidenciado pelos baixos valores de Ki (Ki < 1,39) e Kr (Kr < 0,75).

A relação entre os teores de ferro extraídos por ataque sulfúrico e fluorescência de raios-X é mostrada na figura 1, permitindo uma análise comparativa entre duas diferentes formas de extração. Observa-se que não há diferença significativa entre os métodos utilizados, corroborada tanto pelo teste de Student (t) a 1 % de probabilidade, como pelo coeficiente de correlação (r). O perfeito relacionamento e o ótimo grau de concordância entre os diferentes métodos seriam representados pelos pontos sobre a reta com inclinação de 45 ° e que passa pela origem. Nota-se também que os pontos que mais se afastam da reta correspondem às amostras petroplínticas dos perfis estudados, sugerindo que o elevado teor e, ou, grau de cristalinidade dos óxidos de ferro são fatores que interferem na extração do Fe por ataque sulfúrico,

uma vez que essas amostras correspondem àquelas com maior conteúdo do elemento dentre todas as analisadas (Quadro 3) e com o maior grau de cristalinidade dos óxidos, tal como evidenciado pela baixa relação Fe_o/Fe_d (Quadro 4).

O conteúdo de manganês (Mn) é baixo em todas as amostras analisadas. Os menores valores são

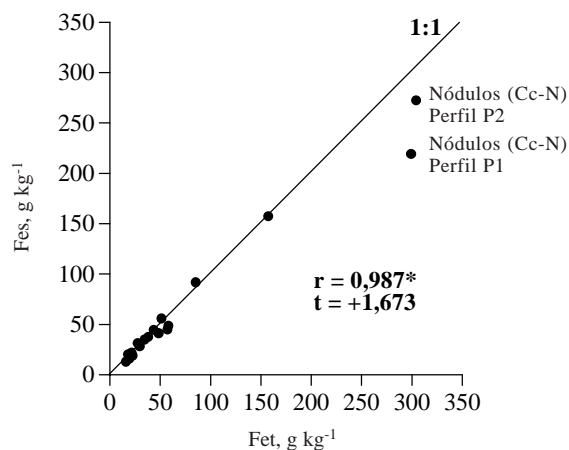


Figura 1. Relação entre os teores de ferro obtidos por ataque sulfúrico (Fe_s) e fluorescência de raios-X (Fe_f). A reta corresponde a uma inclinação de 45 °, passando pela origem.

encontrados nas glêbulas plínticas e petroplínticas dos perfis estudados (Quadro 3). No entanto, a maior concentração do elemento é verificada no horizonte Cr ($Mn_t = 0,70 \text{ g kg}^{-1}$) e camada R ($Mn_t = 1,00 \text{ g kg}^{-1}$) do perfil P2 como resultado das condições hidrológicas atuais da seqüência estudada, favorecendo potenciais de oxirredução adequados à precipitação de óxidos de manganês na superfície dos fragmentos de saprolito e fendas da rocha, tal como observado na morfologia de campo.

Resultados semelhantes aos descritos para o elemento ferro podem ser considerados para o manganês, quando se observa a similaridade entre os teores obtidos por fluorescência de raios-X e ataque sulfúrico. A figura 2 evidencia que, para as amostras analisadas, não há diferença significativa a 1 % entre os teores de Mn determinados pelos diferentes métodos, embora os valores obtidos por fluorescência de raios-X (Mn_t) sejam, em sua maioria, superiores aos obtidos por ataque sulfúrico (Mn_s).

Dissoluções seletivas

A distribuição, em profundidade, dos conteúdos de ferro obtidos por ataque sulfúrico (Fe_s) e ditionito de sódio é mostrada na figura 3. Considerando que hematita e goethita foram os únicos óxidos de ferro identificados nas análises mineralógicas (Coelho & Vidal-Torrado, 2003), pode-se argumentar que o Fe_d equivale ao ferro extraído desses minerais, uma vez que a fração amorfa (Fe_o) é pouco expressiva. Sendo assim, tanto e principalmente os nódulos (Quadro 4), como a matriz interglebular e os horizontes Cr abaixo dos horizontes plínticos (perfis P1 e P2), mostram-se com o ferro predominantemente nas formas oxídicas e cristalinas. No entanto, nota-se um distanciamento entre as curvas nos horizontes

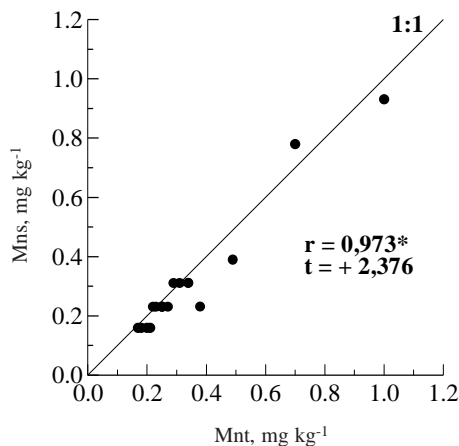


Figura 2. Relação entre os teores de manganês obtidos por ataque sulfúrico (Mn_s) e fluorescência de raios-X (Mn_t). A reta corresponde a uma inclinação de 45°, passando pela origem.

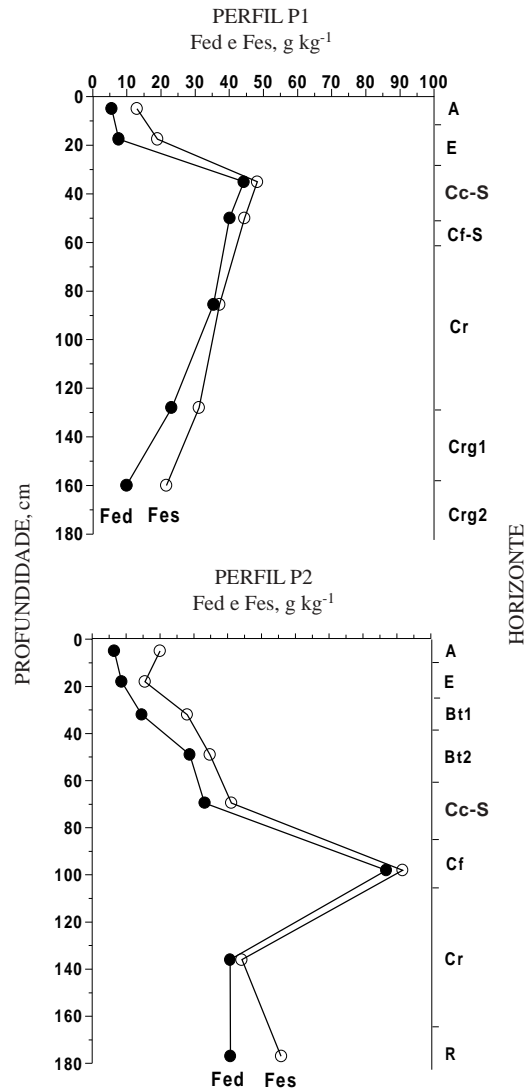


Figura 3. Distribuição, em profundidade, do ferro extraído com ataque sulfúrico (Fe_s) e ditionito de sódio (Fe_d) para os perfis P1 e P2 (nos horizontes nodulares considerou-se apenas sua matriz interglebular).

superficiais, à medida que se aprofunda no perfil (Figura 3), indicando que outras formas, que não hematita e goethita, estão presentes na fração argila e contribuem para o conteúdo de ferro extraído por ataque sulfúrico.

O reagente oxalato-oxálico remove as frações amorfas dos solos e proporciona uma medida da atividade dos componentes (Schwertmann, 1973). Corresponde às frações quimicamente mais ativas dos óxidos e oxiidróxidos (Chao & Zhou, 1983) e, por isso, influenciam em alguns atributos do solo (Barral Silva, 1987). Do exame do quadro 4, nota-se que os maiores conteúdos de Fe_o estão presentes nas glêbulas. Embora este reagente reconhecidamente extraia conteúdos significativos de magnetita

(Rhoton et al.; 1981; Chao & Zhou, 1983; Lee et al., 1989), pode-se desconsiderar aqui sua contribuição aos valores de Fe_0 , uma vez que apenas traços do mineral foram identificados em apenas algumas amostras analisadas (Coelho, 1998).

O maior conteúdo de Fe_0 nas glêbulas evidencia os diferentes estádios de evolução desses materiais ferruginosos. Nota-se o maior teor nas glêbulas plínticas (Cf-N) do perfil P1 ($15,12 \text{ g kg}^{-1}$), evidenciando maiores conteúdos de óxidos de ferro jovens, provenientes da mobilização recente e deposição de Fe^{2+} durante a formação das plintitas e que não tiveram tempo ou condições adequadas para cristalinizar-se em hematita ou goethita. Por outro lado, os conteúdos também elevados de Fe_0 nas glêbulas petroplínticas revelam um novo ciclo de formação dos óxidos de ferro. Possivelmente, hematita e goethita no interior das glêbulas petroplínticas estão se dissolvendo, e uma nova geração de óxidos pouco cristalinos, tal como ferridrita, está sendo formada sob condições mais redutoras. Isso também leva à formação de ferro solúvel (Fe^{2+}), o qual pode ser redistribuído com uma frente de umedecimento no interior do solo (Schwertmann & Kämpf, 1983) e acumular-se abaixo, nos poros dos fragmentos saprolíticos e rocha, juntamente com as formas amorfas. As condições adequadas à reoxidação do Fe^{2+} e recristalização das formas amorfas nos poros dos fragmentos de saprolito, imediatamente abaixo das glêbulas petroplínticas, foram os mecanismos responsáveis pela formação das plintitas, tal como se verifica hoje nos perfis. Evidências macromicromorfológicas e submicroscópicas da degradação atual das petroplintitas, liberando ferro para a formação das plintitas sotopostas, são apresentadas por Coelho (1998) para a área estudada.

A distribuição do ferro ativo (Fe_0/Fe_d) em profundidade é mostrada na figura 4. Nela, apenas as matrizes interglebulares são consideradas nos horizontes nodulares, com exceção do horizonte plíntico (Cf) do perfil P2, onde as análises foram realizadas homogeneizando-se as glêbulas e a matriz. Da análise da figura 4, observa-se, para o perfil P1, que os maiores conteúdos de Fe_0 encontram-se na matriz interglebular, reduzindo em profundidade. Esse resultado evidencia tanto a participação de óxidos de ferro jovens oriundos da degradação das glêbulas, como a mobilização deste componente nas formas pouco cristalinas e solúvel (Fe^{2+}), concentrando-se, inicialmente, na matriz interglebular e, posteriormente, remobilizando-se para os horizontes inferiores.

Juntamente com a presença de uma cerosidade forte e abundante, tal como observado em campo e confirmado nas análises micromorfológicas do horizonte Cr (Coelho et al., 2001), esse maior conteúdo de Fe_0 em relação aos horizontes inferiores pode ser interpretado como proveniente de materiais recentemente depositados (Gamble & Daniels, 1972),

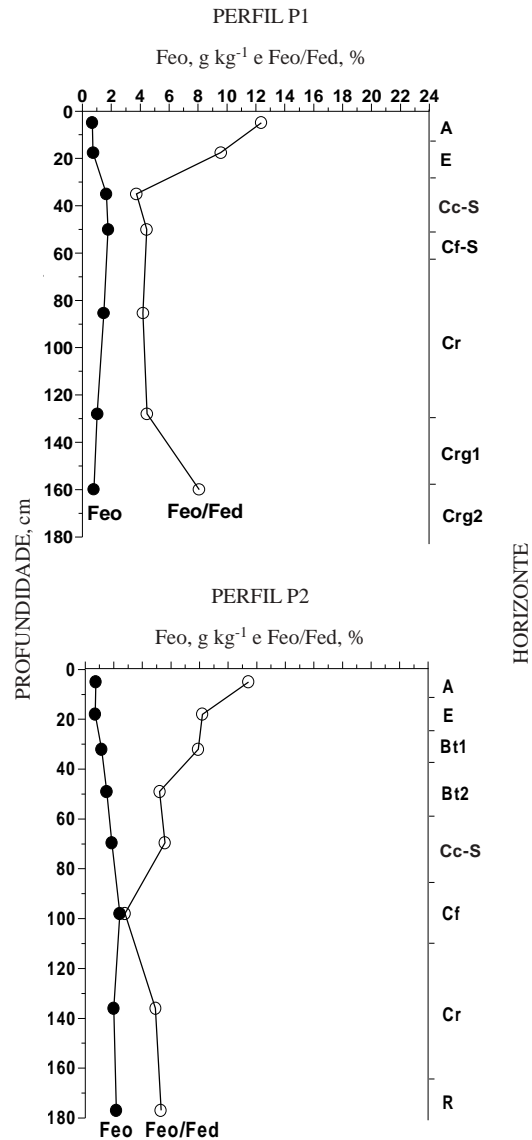


Figura 4. Distribuição, em profundidade, do ferro extraído com oxalato-oxálico (Fe_0) e da relação Fe_0/Fed para os perfis estudados (nos horizontes nodulares considerou-se apenas sua matriz interglebular).

evidenciando mecanismos atuais de remobilizações verticais nos perfis. No entanto, as menores relações de ferro ativo encontram-se nas matrizes interglebulares, horizontes Cr e Crg1. Essa relação proporciona uma indicação do conteúdo relativo de compostos de ferro pobremente ordenados ou cristalinos (Blume & Schwertmann, 1969). Assim, apesar dos maiores teores de Fe_0 , a relação ferro ativo evidencia que a grande proporção de ferro nesses horizontes está predominantemente na forma cristalina. Essa cristalinidade é reduzida nos horizontes superficiais A e E e no horizonte Crg2, possivelmente por causa de diferentes fatores.

Primeiro, para o horizonte A, seu maior conteúdo de matéria orgânica pode ser responsável pela habilidade de complexar o Fe e estabilizar a ferridrita (a fonte primária de Fe_o), inibindo, assim, sua transformação para formas mais estáveis de óxidos de ferro (Schwertmann & Taylor, 1989). No entanto, para o horizonte E, a presença de uma maior relação Fe_o/Fe_d pode ser interpretada como consequência dos processos envolvidos na eluviação das argilas e gênese do próprio horizonte. Assim, parte do ferro presente neste horizonte (ferro amorfo) é potencialmente capaz de mobilizar-se aos horizontes inferiores ou às porções mais baixas da paisagem, tal como sugerido por Blume & Schwertmann (1969). Esses autores, referindo-se à mobilidade do ferro, afirmam que as únicas frações móveis nos solos são aquelas solúveis em oxalato-oxálico.

Outro fator envolvido no aumento do ferro ativo, agora para o horizonte Crg2 (perfil P2), refere-se à migração descendente de compostos amorfos e de Fe^{2+} , bem como ao lento envelhecimento desses compostos a baixos valores de pH (Blume & Schwertmann, 1969), tal como pode ser observado neste horizonte (Quadro 2). O ferro solúvel (Fe^{2+}), mobilizado dos horizontes petroplínticos superiores, encontra potenciais adequados para sua reoxidação nos horizontes saprolíticos sotopostos, podendo originar compostos pouco cristalinos (ferridrita, por exemplo), dependendo das condições de sua formação, tal como sugerido por Schwertmann & Kämpf (1983). Assim, as taxas de oxidação lenta (Schwertmann & Kämpf, 1983), bem como as maiores concentrações de Al (Schwertmann & Taylor, 1989), são favoráveis à produção de compostos de ferro de baixa cristalinidade e podem ser os principais responsáveis pelos maiores valores de ferro ativo no horizonte Crg2, uma vez que este perfil encontra-se permanentemente saturado na estação chuvosa e apresenta elevados teores de alumínio trocável ($38 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$).

Examinando o perfil P2 (Figura 4 e Quadro 4), nota-se que os teores de Fe_o aumentam em profundidade, alcançando o máximo valor no horizonte Cfe, a partir daí, mantêm-se praticamente constantes no horizonte Cr e camada R. Comparativamente ao perfil P1, os maiores valores de Fe_o nessas porções inferiores do P2 indicam mobilizações mais significativas de ferro neste perfil, bem como a influência do Al na formação e manutenção de óxidos de ferro jovens, pois é na rocha que se encontra o maior e mais significativo conteúdo de Al trocável ($115,5 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) dentre todos os horizontes estudados (Quadro 4).

Tal como sugerido por Lepsch et al. (1977), a desestabilização dos agregados e a colocação da argila em suspensão são consequências da liberação do ferro dessa argila, promovendo sua eluviação. Portanto, as formas amorfas de ferro dos horizontes

E, Bt1 e Bt2 do perfil P2 podem ser interpretadas como dissociadas das argilas silicatadas e passíveis de mobilidade para os horizontes inferiores desse perfil e, por isso, o ferro ativo é maior no horizonte E, reduzindo nos horizontes texturais. Isso indica uma maior “disposição” à mobilização do ferro no horizonte E, tal como relatado anteriormente.

Os resultados de ferro extraído com o reagente hidroxilamina (Fe_h) são mostrados no quadro 4. Diferentemente dos resultados obtidos por Barral Silva (1987), Chao & Zhou (1983), Lee et al. (1989) e Ross et al. (1985), as determinações de Fe_h aqui encontradas foram consideravelmente inferiores às de Fe_o . Esses autores encontraram uma pequena diferença, porém estatisticamente significativa entre os diferentes extratores ($Fe_o > Fe_h$), atribuindo esse resultado à maior seletividade do reagente hidroxilamina, principalmente quando as amostras analisadas apresentavam apreciáveis conteúdos de magnetita. No entanto, essa interpretação não é adequada para o presente trabalho pelo insignificante conteúdo desse mineral nos horizontes estudados (Coelho, 1998), pouco contribuindo para os valores do extrato oxalato-oxálico.

Da análise do quadro 4, observa-se que os maiores conteúdos de Fe_h estão nas glêbulas. A semelhança do Fe_o , também as plintitas do perfil P1 (F2-C) mostram os maiores teores das formas facilmente redutíveis. Em relação às matrizes interglêbulares, horizontes e camadas dos perfis, o maior teor de Fe_h é verificado para a rocha ($0,48 \text{ g kg}^{-1}$) do perfil P2. Os potenciais de oxirredução e as mobilizações atuais do ferro provenientes da degradação das glêbulas petroplínticas são os principais responsáveis pelo maior suprimento de ferro na forma facilmente redutível a essa camada.

Os conteúdos de alumínio ditionito (Al_d) e oxalato (Al_o) estão representados no quadro 4 e a variação do Al_s (extraído por ataque sulfúrico), Al_d e Al_o em profundidade, encontra-se na figura 5. Nota-se que os valores de Al_s são muito superiores aos do Al extraído com ditionito-citrato e oxalato-oxálico. Da análise da figura 5, nota-se que o valor de Al_d foi significativamente superior ao Al_o , apenas invertendo essa situação na rocha (R) do perfil P2, além de tais valores estarem muito próximos no horizonte Crg2 do perfil P1 e Cr do perfil P2. O elevado conteúdo de Al_o presente na rocha e a sua proximidade aos valores de Al_d devem estar relacionados com o maior conteúdo de minerais silicatados de baixa cristalinidade (principalmente caulinita), tal como sugerido por McKeague & Day (1966). Esses autores encontraram que muito mais Al foi removido pelo extrator oxalato-oxálico que por DC para materiais Al-Si amorfos, embora Partiff & Childs (1988) tenham demonstrado que o oxalato não dissolveu aluminossilicatos. Supostamente, os solos utilizados por esses últimos autores não continham elevados conteúdos de constituintes

silicatados amorfos. Barral Silva (1987) também argumenta que a extração do alumínio com oxalato pode provocar a solubilização do Al interlaminar dos filossilicatos. Aqui, pode-se considerar a ferrólise como principal responsável por desestabilizar a estrutura da caulinita. Esse fato, associado ao intemperismo dos minerais primários, principalmente feldspatos, e à mobilização de silício provindo da degradação das glêbulas, contribui para a formação de compostos silicatados de baixa cristalinidade, e esses, para os elevados teores de Al_o . Portanto, o reagente oxalato-oxálico é, supostamente, o extrator mais efetivo das formas amorfas de alumínio.

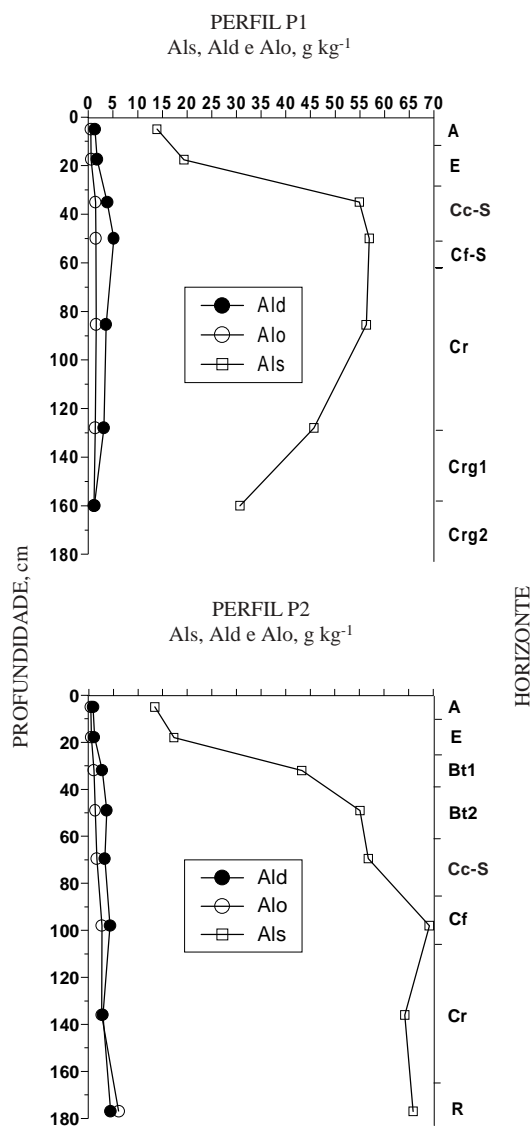


Figura 5. Distribuição, em profundidade, do alumínio extraído por ataque sulfúrico (Al_s), ditionito de sódio (Al_d) e oxalato-oxálico (Al_o) (nos horizontes nodulares considerou-se apenas sua matriz interglébular).

Embora o extrator DC remova parte do Al da gibbsita (Buurman et al. 1996), as condições atuais são inadequadas à formação deste mineral devido ao elevado conteúdo de silício (Anjos et al., 1995) presente nas amostras, o que é evidenciado pela completa ausência ou presença apenas de pequenas proporções do mineral, identificada nas análises mineralógicas e submicroscópicas dos perfis analisados (Coelho & Vidal-Torrado, 2003). Assim, o Al dissolvido no ditionito-citrato provavelmente provém da substituição isomórfica do Fe por Al na estrutura da hematita e goethita (Shadfan et al., 1985; Barral Silva, 1987; Partiff & Childs, 1988). Barral Silva et al. (1988) consideram que a ordem de extratibilidade, $Al_d > Al_o$, tem de ser atribuída às substituições aluminosas nas formas cristalinas de ferro, fato comprovado nestas amostras por difratometria de raios-X (Coelho & Vidal-Torrado, 2003). Pela análise da relação Al_d/Fe_d (Quadro 4), os óxidos e oxi-hidróxidos de ferro presentes nas glêbulas são pouco aluminosos. Essa relação fornece uma indicação da quantidade de Al presente nos óxidos de ferro, uma vez que o extrator DC remove principalmente essas formas do solo. Maiores detalhes são apresentados por Coelho & Vidal-Torrado (2003) por meio de análises mineralógicas, visto que, em se tratando de amostras que contenham tanto hematita como goethita, tais como constatado para os perfis estudados (Coelho & Vidal-Torrado, 2003), esses valores de dissoluções seletivas para avaliar o grau de substituição por alumínio nos óxidos de ferro mostram-se muito variáveis (Shadfan et al., 1985).

Os conteúdos de manganês extraídos com DC (Mn_d), oxalato-oxálico (Mn_o) e hidroxilamina (Mn_h) são mostrados na quadro 4. Analisando as diferentes formas do elemento nas glêbulas, nota-se que os maiores valores correspondem aos observados na sua forma cristalina, identificados como Mn_d . Teores similares são encontrados para as diferentes glêbulas nos perfis. No entanto, há uma variação considerável nos conteúdos de Mn_o , apesar de essa forma encontrar-se em pequenas proporções em relação ao Mn_d . Por analogia ao ferro solúvel em oxalato-oxálico, o manganês extraído com esse reagente pode ser considerado como amorfo (Barral Silva et al., 1988). Sendo assim, maiores conteúdos amorfos do elemento estão presentes nas glêbulas plínticas do perfil P1 (Cf-N).

Tal como sugerido para os compostos de ferro, as recentes deposições e formação dessas feições são responsáveis pela baixa cristalinidade dos compostos manganíferos. Essas variações entre as plintitas e petroplintitas são menos significativas para o extrator hidroxilamina, que mostram resultados superiores em relação ao oxalato-oxálico para a maioria das amostras analisadas.

Dentre os perfis analisados, os maiores conteúdos de manganês são observados no perfil P2. Como

comentado anteriormente, o elemento mobilizado das porções a montante do perfil encontra potenciais de oxirredução adequados no horizonte Cr e camada R do P2, originando películas enegrecidas na superfície dos fragmentos saprolíticos, tal como observados em campo. No entanto, nota-se que as formas facilmente redutíveis (Mn_{f}) são consideravelmente superiores às cristalinas (Mn_{c}) e amorfas (Mn_{o}), sugerindo que o elemento está pouco cristalinizado e móvel. Portanto, ou foram recentemente depositados e ainda não tiveram tempo para cristalizar-se, ou as condições de Eh e pH não possibilitam sua cristalização. O certo é que a capacidade redutora do extrator hidroxilamina sobrepôs-se ao efeito complexante e redutor dos reagentes ditionito-citrato e oxalato-oxálico, removendo maiores conteúdos de Mn de baixa cristalinidade.

Teores similares entre os três extratores são observados desde o horizonte A até o horizonte Cf-N, revelando formas pouco cristalinas de manganês por todo o perfil P2; fato que, associado aos maiores teores do elemento nas formas oxalato-oxálico e facilmente redutíveis, evidencia as maiores mobilizações de elementos neste perfil em relação ao perfil P1, tal como relatado para o ferro.

Os resultados de dissoluções seletivas evidenciam as transferências de matéria durante a evolução dos perfis, bem como a influência da degradação das glébulas petroplínticas na sua matriz friável e nos horizontes e camada sotopostos, originando as plintitas mais macias e com menores conteúdos de ferro cristalino e maiores teores de materiais amorfos, comparativamente às petroplintitas.

CONCLUSÕES

1. As glébulas petroplínticas apresentaram os maiores conteúdos de ferro total no perfil ($\approx 300 \text{ g kg}^{-1}$), seguidas pelas plínticas ($\approx 160 \text{ g kg}^{-1}$). Enquanto as primeiras são compostas essencialmente por óxidos e oxiidróxidos de ferro cristalinos, as plintitas apresentam os maiores teores dos compostos de ferro de baixa cristalinidade dentre todas as amostras analisadas.

2. As petroplintitas apresentaram os menores valores de silício total e Ki, bem como os maiores teores de Fe_{c} dentre todas as amostras analisadas, evidenciando sua constituição predominantemente oxidada.

3. Os resultados evidenciam a origem poligenética dos perfis estudados. Processos de segregação e precipitação do ferro em massa, mecanismos de ferrólise e de iluviação de compostos de ferro, degradação dos horizontes petroplínticos, liberando ferro para a gênese das plintitas sotopostas, aparentam ser os principais mecanismos

pedogenéticos atuantes nos perfis estudados, influenciando sobremaneira os atributos químicos dos horizontes saprolíticos.

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, n.1282).
- ANJOS, L.H.C.; FRANZMEIER, D.P. & SCHULZE, D.G. Formation of soils with plinthite on a toposequence in Maranhão State, Brazil. *Geoderma*, 64:257-279, 1995.
- 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)
- BARRAL SILVA, M.T.; TABOADA CASTRO, M.T. & GUITIAN OJEA, F. Caracterización química y mineralógica de las formas de hierro en suelos sobre substrato calizo de Galicia (nw de España). *An. Edafol. Agrobiol.*, 48:1303-1321, 1988.
- BLUME, H.P. & SCHWERTMANN, U. Genetic evaluation of distribution of aluminium, iron, and manganese oxides. *Soil Sc. Soc. Am. Proc.*, 33:438-444, 1969.
- BOURMAN, R.P. Modes of ferricrete genesis: evidence from southeastern Australia. *Z. Geomorphol.*, 37:77-101, 1993.
- BRINKMAN, R. Ferrolysis, a hydromorphic soil forming process. *Geoderma*, 3:199-206, 1970.
- BUURMAN, P.; LAGEN, B. & VELTHORST, E.J. Manual for soil and water analysis. Wageningen, Backhuys Publishers Leiden, 1996. 314p.
- CHAO, T.T. & ZHOU, L. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47:225-232, 1983.
- 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. II - Mineralogia. *R. Bras. Ci. Solo*, 27:495-507, 2003.
- 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.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Rio de Janeiro, 1999. 412p.
- GAMBLE, E.E. & DANIELS, R.B. Iron and silica in water, acid ammonium oxalate, and dithionite extracts of some North Carolina coastal plain soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36:939-943, 1972.

- GAMBRELL, R.P. Manganese. In: SPARKS, D.L.; PAGE, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C.T. & SUMNER, M.E., eds. *Methods of soil analysis. Chemical methods*. Madison, Soil Science Society of America, 1996. Part 3. p.665-682. (Book Series, 5)
- IBANGA, I.J. The physical, chemical, and mineralogical properties of laterite samples formed in various environments. Raleigh, University of Raleigh, 1980. 120p. (Tese de Doutorado)
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - IPT. Mapa Geológico do estado de São Paulo. Escala 1:500.000. São Paulo, IPT, 1981. v.1. 126p.
- LEE, R.; TAYLOR, M.D. & DALY, B.K. The extraction of Al, Fe and Si from a range of New Zealand soils by hydroxylamine and ammonium oxalate solutions. *Aust. J. Soil Res.*, 27:377-388, 1989.
- LEPSCH, I.F.; BUOL, S.W. & DANIELS, R.B. Soil landscape relationships in the Occidental Plateau of São Paulo State, Brazil: Part II. Soil morphology, genesis and classification. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41:109-115, 1977.
- McKEAGUE, J.A. & DAY, J.H. Dithionite-and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.*, 46:13-22, 1966.
- McKENZIE, R.M. Manganese Oxides and Hydroxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Mineral in soil environments*. 2 ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.439-461.
- PARTIFF, R.L. & CHILDS, C.W. Estimation of forms of Fe and Al: a review, and analysis of contrasting soils by dissolution and Moessbauer methods. *Aust. J. Soil Res.*, 26:121-144, 1988.
- RAIJ, B. van & VALADARES, J.M.A.S. Análise dos elementos maiores de rochas, argilas e solos. Campinas, Instituto Agronômico de Campinas, 1974. 23p. (IAC. Boletim Técnico, 16)
- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M.E.; LOPES, A.S. & BATAGLIA, O.C. Análise química do solo para fins de fertilidade. Campinas, Fundação Cargill, 1987. 170p.
- RHOTON, F.E.; BIGHAM, J.M. & NORTON, L.D. Contribution of magnetite to oxalate-extractable iron in soils and sediments from the Maumee river basin of Ohio. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45:645-649, 1981.
- ROQUIN, C.; PAQUET, H.; FREYSSINET, P.; BOEGLIN, J.L. & TARDY, Y. Lithodependence and homogeization of mineralogical and chemical composition of ferricretes. *Chem. Geol.*, 84:124-137, 1990.
- ROSS, G.J.; WANG, C. & SCHUPPLI, PA. Hydroxylamine and ammonium oxalate solutions as extractants for iron and aluminium from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49:783-785, 1985.
- SCHWERTMANN, U. Use of oxalate for Fe extraction from soils. *Can. J. Soil Sci.*, 53:244-246, 1973.
- SCHWERTMANN, U. & KÄMPF, N. Óxidos de ferro jovens em ambientes pedogenéticos brasileiros. *R. Bras. Ci. Solo*, 7:251-255, 1983.
- SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Mineral in soil environments*. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.380-427.
- SHADFAN, H.; DIXON, J.B. & CALHOUN, F.G. Iron oxide properties versus strength of ferruginous crust and iron-glaucoites in soils. *Soil Sci.*, 140:317-325, 1985.
- SIVARAJASINGHAM, S.; ALEXANDER, L.T.; CADY, J.G. & CLINE, M.G. Laterite. *Adv. Agron.*, 14:1-60, 1962.
- 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. Geoc.*, 10:177-235, 1980.
- TARDY, Y. *Pétrologie des latérites et des sols tropicaux*. Paris, Masson, 1993. 459p.
- TAYLOR, R.M. & McKENZIE, R.M. The association of trace elements with manganese minerals in Australian soils. *Aust. J. Soil Res.*, 2:235-248, 1966.
- VETTORI, L. Métodos de análise de solos. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, 1969. 24p. (Boletim técnico, 7)