

COMISSÃO II - QUÍMICA E MINERALOGIA DO SOLO

MINERALOGIA E QUÍMICA DE UM LATOSSOLO CÂMBICO DESENVOLVIDO DE ROCHA PELÍTICA DO GRUPO BAMBUÍ, MG⁽¹⁾

L. C. A. BARBOSA⁽²⁾, J. D. FABRIS⁽³⁾, M. RESENDE⁽⁴⁾, J. M. D. COEY⁽⁵⁾,
A. T. GOULART⁽⁶⁾, J. CADOGAN⁽⁵⁾ & E. G. da SILVA⁽⁷⁾

RESUMO

Foram realizadas análises química e mineralógica detalhadas das frações argila e silte de amostras de um perfil de solo com três camadas distintas: uma superfície xantizada, uma camada de subsuperfície vermelha e um horizonte C apresentando variegados amarelos e vermelhos. Os minerais de maior ocorrência são caulinita, mica/vermiculita e goethita. A cor do solo está relacionada à proporção hematita/goethita (determinada pela espectroscopia Mössbauer). A substituição isomórfica de ferro por alumínio na goethita aumenta uniformemente, de 20 a 40 mol%, da base para o topo do perfil; SiO₂ decresce uniformemente e há, ainda, uma tendência de o Fe²⁺ ser continuamente oxidado, na medida em que mica se transforma em vermiculita. O aparecimento da hematita na camada vermelha não pode ser explicado quantitativamente pela hipótese de que os silicatos sejam a única fonte de ferro, a menos que haja uma considerável redução de volume da camada silteosa amarela do horizonte C para as camadas vermelhas do horizonte B. Os dados sugerem uma transformação reversível goethita \rightleftharpoons hematita, em resposta às condições ambientais.

Termos de indexação: óxidos de ferro, espectroscopia Mössbauer, Grupo Bambuí.

SUMMARY: MINERALOGY AND CHEMISTRY OF A CAMBIC LATOSOL DEVELOPED FROM A PELITIC ROCK FROM THE BAMBUÍ GROUP, STATE OF MINAS GERAIS, BRAZIL

A detailed chemical and mineralogical analysis has been made of clay and silt-grade samples from soil profile which consists of three distinct layers: a xanthized surface, a red underlying layer and a C horizon which is composed of yellow and red mottles. Major minerals are kaolinite, mica/vermiculite, and goethite. Soil color is related to the hematite/goethite ratio (determined by Mössbauer spectroscopy). Aluminium substitution in goethite increases uniformly from 20 mol% to 40 mol% from the bottom to the top of the profile; SiO₂ decreases uniformly and there is a continuous tendency for the ferrous iron in the mica to be oxidized as it transforms to vermiculite. The appearance of hematite in the red layer cannot be explained quantitatively by supposing the silicates to be the iron sources, unless there is a large volume reduction on passing from the yellow

⁽¹⁾ Trabalho extraído da Tese de Mestrado do primeiro autor, apresentada no Departamento de Química/UFV. Parcialmente financiado pelo CNPq, pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais e pelo Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento no Brasil, projeto BRA 82/023. Recebido para publicação em outubro de 1990 e aprovado em setembro de 1991.

⁽²⁾ Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, CEP 36570 Viçosa (MG).

⁽³⁾ CNPMS/EMBRAPA, Caixa Postal 151, CEP 35700 Sete Lagoas (MG). Bolsista do CNPq.

⁽⁴⁾ Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Solos, CEP 36570 Viçosa (MG).

⁽⁵⁾ Department of Pure and Applied Physics, Trinity College, University of Dublin, Dublin 2, Ireland.

⁽⁶⁾ Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, CEP 36570 Viçosa (MG).

⁽⁷⁾ Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física, CEP 30161 Belo Horizonte (MG).

silt in the C horizon to the red layers of the B horizon. The data suggest a reversible goethite \leftrightarrow hematite transformation in response to ambient conditions.

Index terms: iron oxides, Mössbauer spectroscopy, Bambuí Group.

INTRODUÇÃO

Observa-se freqüentemente, na paisagem atual, uma evolução gradual da cor na topocromossequência (Almeida, 1979), a partir de solos mais velhos, que manifestam a tendência de cor vermelha, até os mais novos, predominantemente amarelos. Essas topocromossequências são relativamente distribuídas em todo o Brasil. Latossolos vermelho-escuros, desenvolvidos de rochas pelíticas, por exemplo, quando submetidos à erosão, na renovação da paisagem de relevo suave, mostram uma evolução de cor contínua de vermelho, nos pontos mais elevados, a amarelo, nas regiões mais baixas.

A xantização, isto é, o amarelecimento de uma camada superficial, é igualmente um fenômeno bastante geral (Schwertmann, 1971) e associado à transformação de hematita em goethita pela ação da matéria orgânica. A cor amarela da goethita manifesta-se no solo unicamente quando o teor em hematita finamente pulverizada é inferior a cerca de 1% em peso (Resende, 1976). A transformação $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) \rightarrow $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethita) foi bem descrita na literatura (Schwertmann, 1971, 1985, 1988). Observam-se, com relativa freqüência, no entanto, situações onde uma camada intermediária vermelha do perfil se encontra sobre uma camada amarela mais profunda. A camada vermelha é sobreposta uma xantizada próxima à superfície, de tal maneira que prevalece a seqüência amarelo-vermelho-amarelo no perfil. A transformação direta goethita \rightarrow hematita (rubificação), no entanto, é termodinamicamente improvável, não tendo sido constatada em pedoambientes naturais (Schwertmann, 1971, 1988). Admite-se que o mecanismo de rubificação envolva a dissolução da goethita, a formação da ferridrita e a síntese final da hematita (Schwertmann & Taylor, 1977; Torrent & Cabedo, 1986).

Examinou-se detalhadamente, a propósito, a composição química e mineralógica de um perfil com a seqüência de cores amarelo-vermelho-amarelo, na busca da melhor compreensão dos fenômenos envolvidos na evolução dos minerais do solo, particularmente dos óxidos e dos hidróxidos de ferro.

MATERIAL E MÉTODOS

Descrição das amostras - O material do perfil de um latossolo vermelho-amarelo cámbico pouco profundo foi coletado em um corte da estrada BR 040, próximo à cidade de Paraopeba (MG), (19°40'S; 44°50'O). A designação dos horizontes, os pontos de coleta no perfil e as respectivas cores do material do solo seco ao ar encontram-se na figura 1.

Todas as análises foram efetuadas com as frações argila e silte, separadas pelo método descrito por Jackson (1956) e Vettori (1969), com modificações, e EMBRAPA (1979).

Análise química e mineralógica - As amostras foram fundidas em mistura com $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{:K}_2\text{CO}_3$ (1:1) em cadinho de platina, determinando-se os teores de ferro, alumínio, silício, titânio, potássio, sódio, magnésio e cálcio (Jackson, 1958; Jeffery, 1981). Os teores de compostos voláteis foram obtidos por queima da amostra a 1000°C e a proporção de óxidos de

ferro menos cristalinos por extração com uma solução de oxalato de amônio-ácido oxálico em ausência de luz (Schwertmann, 1959).

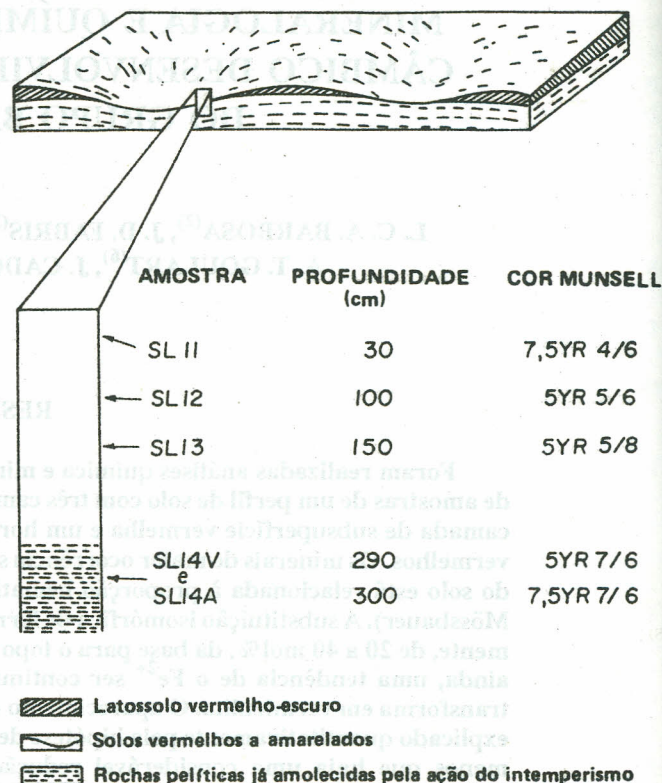


Figura 1. Locais de coleta das amostras no perfil do solo desenvolvido de rocha pelítica do Grupo Bambuí.

Quadro 1. Fracionamento granulométrico das amostras de um latossolo cámbico desenvolvido de rocha pelítica do Grupo Bambuí

Amostra	Argila		Silte ⁽³⁾	Areia total ⁽⁴⁾
	Dif. ⁽¹⁾	Dens ⁽²⁾		
	%			
SL11	67	71	31	2
SL12	70	74	29	1
SL13	54	54	45	1
SL14A	26	26	73	< 1
SL14V	55	54	44	1

(1) Calculada pela relação: 100 - (% silte + % areia).

(2) Determinada pelo método do densímetro (EMBRAPA, 1979, método 1.16.2).

(3) Fração separada quantitativamente por centrifugação a 750 rpm por três minutos (Jackson, 1956, página 128).

(4) Peneiramento a 270 meshes (malha de 0,053mm) sob jato d'água (EMBRAPA, 1979, método 1.16.2).

Os difratogramas de raios X foram obtidos com difratômetro Rigaku (Cu K α) para as frações argila, sem tratamento prévio da amostra e após tratamento com NaOH 5 M, para a remoção de silicatos e gibbsita (Norrish & Taylor, 1961; Kämpf & Schwertmann, 1982), ou ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) por seis extrações sucessivas, para a remoção dos óxidos de ferro livres (Jackson, 1969). As frações assim tratadas foram preparadas com saturação por cloreto de potássio e aquecidas a 500°C e com saturação por cloreto de magnésio e solvatação com glicerol, a fim de permitir a identificação das fases mineralógicas dos filossilicatos (Grim, 1968).

Os espectros Mössbauer foram obtidos com absorvedores contendo Fe na proporção aproximada de 15mg/cm², utilizando-se um espectrômetro convencional de aceleração constante, com fonte de Co⁵⁷/Rh. A escala de velocidade foi calibrada com folha de ferro metálico, sendo os desvios isoméricos apresentados em relação a este padrão. Os espectros obtidos a 296, 77 e 4,2 K foram ajustados a funções lorentzianas por um algoritmo de quadrados mínimos não lineares.

A análise mineralógica semiquantitativa foi alocada da análise química, da espectroscopia Mössbauer e da difratometria de raios X (Barbosa, 1986).

RESULTADOS

Os resultados da análise granulométrica e da análise química da fração argila são apresentados pelos equivalentes em óxidos no quadro 2; a composição em Fe, Al e Ti da fração silte é apresentada no quadro 3, pelos equivalentes em óxidos. Os teores de ferro total permanecem constantes e em torno de 15 a 16% em toda a extensão do perfil, enquanto os de silício, potássio e Fe²⁺ diminuem e os de alumínio aumentam da base para o topo. Os valores de FeO correspondem a estimativas com base nas proporções de Fe²⁺ nos espectros Mössbauer. Os baixos teores de ferro extraído pelo tratamento com oxalato (Fe₂O₃)_o indicam que, nesse solo, os óxidos são predominantemente cristalinos. A partir das larguras de linhas dos espectros Mössbauer, é possível verificar que os óxidos de ferro das amostras de maior profundidade do perfil são mais bem cristalizados; nesse mesmo sentido, decresce a substituição por alumínio (Allan, 1986). De outro lado, a comparação entre os teores de ferro extraído pelo tratamento DCB (Fe₂O₃)_d e os teores totais de ferro sugerem que restam cerca de 3% do equivalente em óxido de ferro nos silicatos.

A análise de raios X (Figura 2a) mostra que a caulinita é o principal mineral silicatado presente. As linhas correspondentes aos planos de reflexão diagnósticos da mica (muscovita e/ou illita, d(001) = 1,004 nm) são intensas nas amostras SL14 e diminuem sistematicamente nas demais, desaparecendo quase que completamente na amostra SL11 (camada superficial do solo). O decréscimo do teor de mica nas amostras superficiais é acompanhado pelo aparecimento concomitante de vermiculita com hidróxi nas entrecamadas (VH) - conforme nomenclatura proposta por Fontes (1990) - em que a linha próxima a 1,380nm (Figura 2a), colapsa intensamente para 1,004nm, na amostra seca ao ar, e completamente a 500°C, na saturada com potássio (Barbosa, 1986). Esse comportamento sugere a transformação mica → VH. Anatósio e goethita estão presentes em todas as amostras, enquanto hematita só é detectável pelos raios X no material mais vermelho, após concentração dos óxidos por tratamento com NaOH (amostras SL12, SL13 e SL14V, Figura 2b). Os espectros Mössbauer, no entanto, indicam que os horizontes amarelos SL11 e SL14A contêm pequenas quantidades de hematita. A análise mineralógica semiquantitativa (Quadro 4) mostra que as proporções avaliadas para caulinita e mica + VH são razoavelmente consistentes com os resultados encontrados por Sans (1973) para perfis de Cambissolo desenvolvido de folhelho, da mesma região (Barreiro, Sete Lagoas, MG).

Foi possível estimar a distribuição de ferro nas fases óxidos e silicatos da fração argila pelos espectros Mössbauer a 4,2 K (Figura 3a). A essa temperatura os espectros de ressonância do ferro nos óxidos apresentam seis linhas, em consequência do campo hiperfino criado pela ordem magnética, enquanto os dupletos centrais são atribuídos aos silicatos (Coey, 1984). Dois espectros magnéticos aparecem: um de campo hiperfino mais forte, correspondente à hematita, e outro, mais fraco, devido à goethita. Os ajustes dos espectros a 4,2 K por distribuição de campo hiperfino (Window, 1971) mostram mais claramente a composição nesses dois componentes magnéticos. Os valores de campo compreendidos em torno do máximo de 49 T (SL11, 48,3 T; SL13, 50,5 T; SL14A, 49,9 T e SL14V, 51,2 T) são devidos à goethita, enquanto aqueles em torno de 53 T são atribuídos à hematita (Figura 3b). Podem ainda ser resolvidos dois dupletos. O de maior deslocamento isomérico (δ , medido pela distância entre as centróides dos espectros da amostra e do ferro metálico) e de maior desdobramento quadrupolar ((F128MD, medido pela distância entre as duas linhas de ressonância do duplete) correspondente a Fe²⁺. O outro é atribuído a Fe³⁺. Ainda que as áreas sob as curvas individuais não equivalham exatamente

Quadro 2. Composição química da fração argila de amostras de um latossolo câmbico desenvolvido de rocha pelítica do Grupo Bambuí

Amostra	Fe ₂ O ₃	(Fe ₂ O ₃) _d ⁽¹⁾	(Fe ₂ O ₃) _o ⁽²⁾	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	Voláteis	Total
%													
SL11	15,44	12,30	0,02	0,37	33,78	33,78	0,68	2,12	0,06	1,02	0,22	15,12	99,13
SL12	14,81	11,77	0,03	0,53	35,64	30,09	0,99	2,56	0,06	1,05	0,19	15,05	100,98
SL13	15,97	11,77	0,02	0,68	37,12	27,16	1,16	3,80	0,07	1,34	0,34	12,47	100,11
SL14A	15,14	12,54	0,02	1,07	41,44	23,57	0,89	3,56	0,08	1,40	0,11	11,67	98,93
SL14V	15,06	12,47	0,02	1,02	42,22	25,87	1,02	4,00	0,08	1,30	0,20	10,07	100,84

⁽¹⁾ Ferro extraído pelo DCB. ⁽²⁾ Ferro extraído pelo oxalato.

Quadro 3. Teores de Fe, Al e Ti da fração silte de amostras de um latossolo cámbico desenvolvido de rocha pelítica do Grupo Bambuí

Amostra	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂
SL11	3,60	6,67	4,33
SL12	3,63	7,59	4,83
SL13	3,98	8,67	4,02
SL14A	5,86	9,44	3,83
SL14V	3,75	8,84	4,05

Quadro 4. Análise mineralógica semiquantitativa da fração argila de amostras de um latossolo cámbico desenvolvido de rocha pelítica do Grupo Bambuí, deduzida da difratometria de raios X, da análise química e da espectroscopia Mössbauer

Amostra	Caulinita	Mica + VH	Goethita	Hematita	Anatásio
SL11	49	29	20	1	1
SL12	48	32	13	4	1
SL13	40	38	15	4	1
SL14A	42	38	17	1	1
SL14V	42	40	14	3	1

à proporção de ferro nas diferentes fases mineralógicas, é possível estimar essa proporção quantitativamente, introduzindo a correção pelo fator *f*, que representa a fração livre de recuo na rede cristalina. Segundo Fysh & Clark (1982a, b), *f* é aproximadamente 0,7 para a hematita e para a goethita com baixos teores de alumínio. Para o caso particular da goethita da amostra SL11, é conveniente considerar *f* em torno de 0,9, em razão do alto teor em alumínio, conforme será discutido posteriormente. Para o ferro na estrutura dos silicatos, *f* = 0,5, a partir do valor encontrado para a caulinita por Fysh et al. (1983).

A partir dos ajustes dos espectros Mössbauer a 4,2 K - Quadro 5 - e das intensidades relativas de cada subspectro considerando o fator *f* correspondente de cada fase, foi estimada a distribuição do ferro - Quadro 6.

As análises químicas dos seis extratos consecutivos DCB - Figura 5 - mostram que ferro é liberado em maior quantidade, seguido de alumínio, silício e potássio.

DISCUSSÃO

A análise difratométrica de raios X da fração argila detectou mica nas amostras SL14, com pico diagnóstico em 1,004 nm que diminui de intensidade no sentido das amostras superficiais - Figura 2a. Os espectros Mössbauer - Figura 3a - mostram claramente esta tendência, pela redução da área relativa do duplete de Fe²⁺, como consequência da

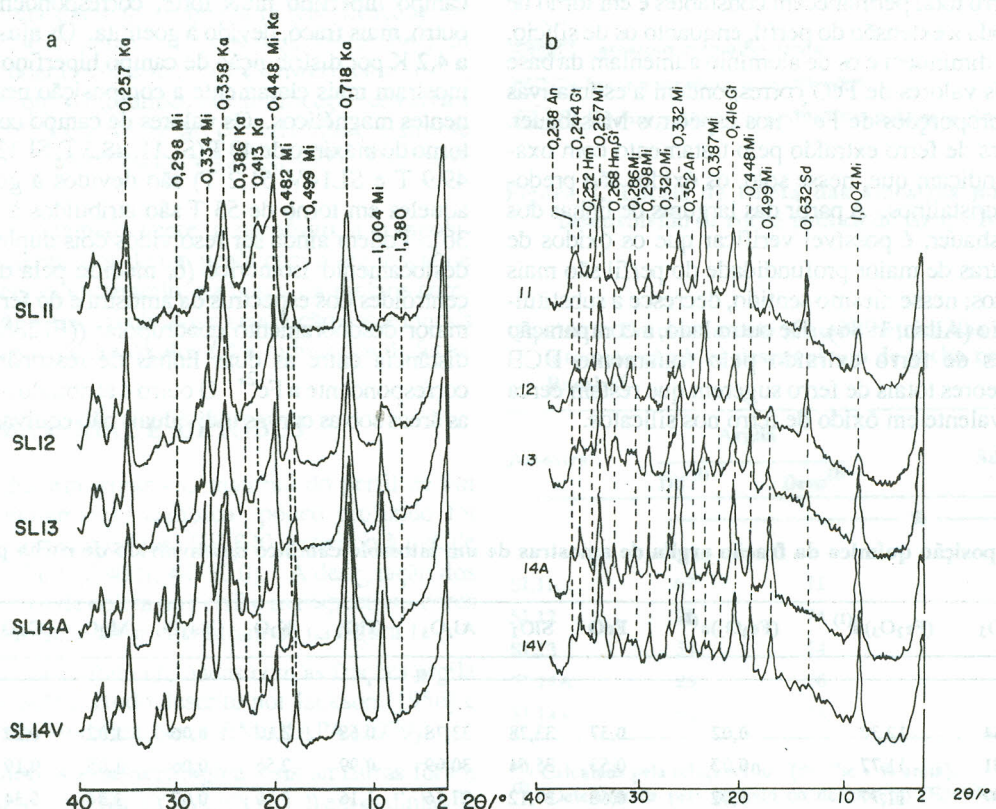


Figura 2. Difratogramas das frações argila do material (amostras não orientadas) do perfil do solo. a: Após remoção de óxidos de ferro por DCB; b: Após remoção de silicatos por NaOH; An: Anatásio; Gt: goethita; Hm: hematita; Ka: caulinita; Mi: mica, Sd: sodalita.

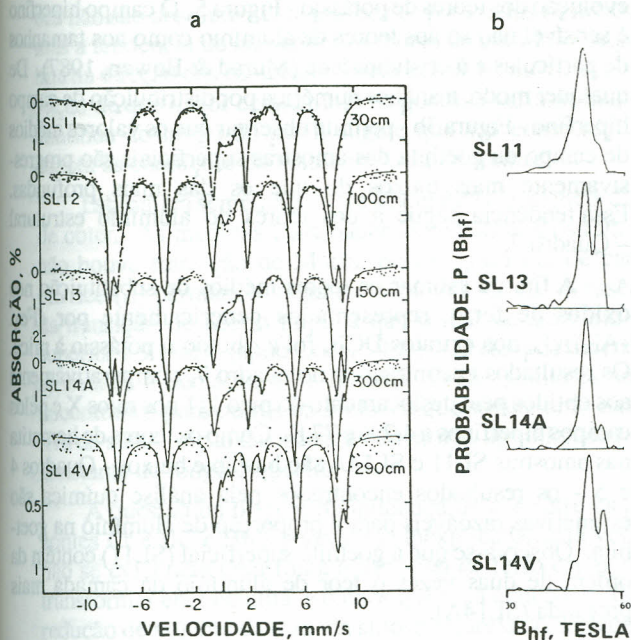


Figura 3. a: Espectros Mössbauer da fração argila a 4,2 K. As profundidades de coleta no perfil do solo estão indicadas. Os parâmetros hiperfinos estimados são apresentados no quadro 5; b: Distribuições de campo hiperfino estudadas pela espectroscopia Mössbauer, com as amostras (SL11, SL13, SL14A e SL14V) da fração argila a 4,2 K. Não foi analisado o espectro da amostra SL12.

Quadro 5. Parâmetros Mössbauer a 4,2 K, 77 K e 296 K da fração argila de amostras de um latossolo câmbico desenvolvido de rocha pelítica do Grupo Bambuí

Amostra	Sítio ⁽¹⁾	Área 4,2 K	$\delta^{(2)}$ 4,2 K	$\Delta^{(3)}$ 4,2 K	$B_{hf}^{(4)}$		
					4,2 K	77 K	296 K
		%	mm/s	Tesla			
SL11	Hm	3,7	0,44	-0,01	52,3	-	-
	Gt	85,1	0,48	-0,18	48,2	42,7	-
	Dp	11,2	-	-	-	-	-
SL12	Hm	23,5	0,45	-0,19	53,3	51,7	48,7
	Gt	67,2	0,43	-0,20	49,5	46,2	-
	Dp	9,3	-	-	-	-	-
SL13	Hm	19,9	0,49	-0,19	53,1	52,2	49,6
	Gt	68,9	0,48	-0,23	49,4	46,4	-
	Dp	12,2	-	-	-	-	-
SL14A	Hm	2,4	0,44	-0,20	53,8	-	-
	Gt	83,0	0,44	-0,23	49,8	45,5	-
	Dp	14,6	-	-	-	-	-
SL14V	Hm	15,0	0,50	-0,15	54,2	51,7	49,6
	Gt	72,7	0,49	-0,23	50,2	45,8	-
	Dp	12,3	-	-	-	-	-

(1) Hm: hematita; Gt: goethita; Db: soma das intensidades relativas aos dupletos de Fe²⁺ e Fe³⁺.
 (2) Deslocamento isomérico em relação ao ferro metálico.
 (3) Desdobramento quadrupolar.
 (4) Campo magnético hiperfino.

Quadro 6. Distribuição do ferro nos óxidos e silicatos da fração argila de amostras de um latossolo câmbico desenvolvido de rocha pelítica do Grupo Bambuí, estimada pela espectroscopia Mössbauer

Amostra	Goethita	Hematita	Silicatos	
			2:1 (Fe ²⁺)	2:1 + 1:1 (Fe ³⁺)
%				
SL11	78,0	3,5	2,7	15,8
SL12	65,1	22,7	3,6	8,5
SL13	68,2	15,5	4,6	11,7
SL14A	79,0	2,2	7,0	11,8
SL14V	69,8	14,4	6,6	9,2

transformação contínua da mica em VH, aparecendo apenas em pequenas quantidades nas camadas superiores. A proporção relativamente alta de hematita, no nível intermediário vermelho (19% de ferro hematítico, em média, nas amostras SL12 e SL13), não deve ser exclusivamente originada de silicatos encontrados em regiões mais profundas do perfil. Da massa total de ferro da fração argila, nas amostras SL12 e SL13, 14%, em média, encontram-se nas estruturas dos silicatos (Quadro 6), enquanto nas amostras SL14A e SL14V este valor é de 17%, em média. A redução de ferro nos silicatos, da ordem de 3 unidades percentuais, não é suficiente para explicar o aumento de cerca de 11 unidades percentuais no teor do elemento nas hematitas das amostras SL12 e SL13. O teor médio de ferro das amostras SL14A e SL14V, atribuído à hematita, é de 8 peso% e nas amostras SL12 e SL13, de 19 peso%.

Exceção feita à amostra SL14A, o ferro no solo é majoritariamente concentrado na fração argila (SL11, 90%; SL12, 91%; SL13, 96%; SL14A, 50%, SL14V, 84%). Além disso, a distribuição do ferro nos minerais do silte acompanha, em boa aproximação, aquela da fração argila, como verificado por dados de espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente (dados não mostrados aqui). Em função disso, é possível estimar a distribuição de ferro nas fases mineralógicas da massa do solo - Figura 4, cuja análise mostra que o aumento médio da quantidade de ferro hematítico das amostras SL12 e SL13 não são, quantitativamente, equivalentes à redução das proporções de ferro nos silicatos (Fe²⁺ + Fe³⁺) das amostras das camadas mais profundas do perfil (SL14A e SL14V). Esses resultados sugerem que a gênese da hematita das camadas vermelhas passa, de algum modo, pela goethita das camadas inferiores.

As estimativas dos teores de alumínio na estrutura da goethita foram baseadas: (a) no deslocamento da linha relativa ao plano de reflexão [111] dos difratogramas de raios X, dado por $d(111) = 2,452 - 0,1377x$, em que x é a fração molar de Al (Fitzpatrick & Schwertmann, 1982); (b) nos valores dos campos hiperfinos (B_{hf}) a 77 K ($B_{hf} = 50,1 - 13,8x - 0,013\sigma$, sendo σ a área superficial específica) e a 4,2 K ($B_{hf} = 50,4 - 4,5x$, apud Fabris et al., 1985) e (c) na análise química. Cada um desses métodos, no entanto, oferece invariavelmente dificuldades peculiares. A medida do deslocamento de linhas características no difratograma de raios X implica na medida precisa das posições de reflexão. As extrações com DCB levam a um ataque parcial dos silicatos presentes, como mostra a

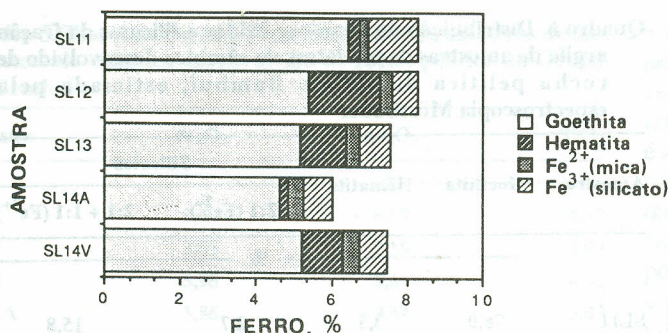


Figura 4. Alocação do ferro nos minerais das frações silte e argila. Os teores são dados em peso % de Fe, desprezada a fração areia.

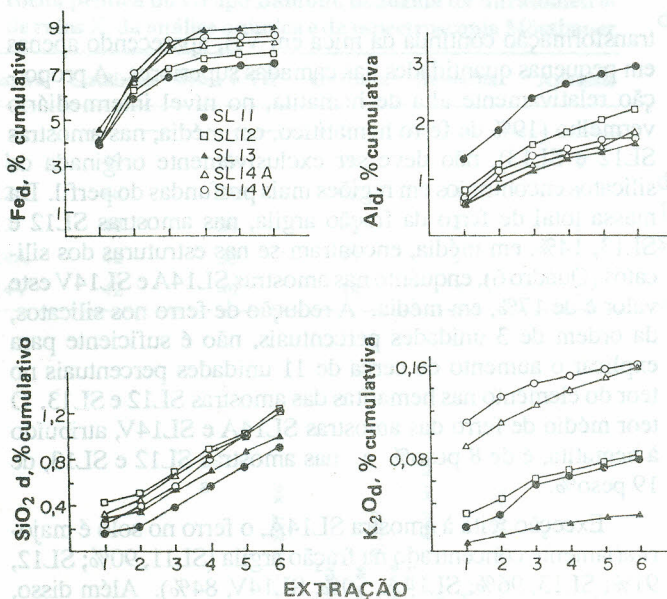


Figura 5. Composição em ferro, alumínio, silício e potássio dos seis extratos sucessivos da fração argila obtidos por ataque com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB).

evolução dos teores de potássio - Figura 5. O campo hiperfino é sensível não só aos teores de alumínio como aos tamanhos de partículas e à cristalinidade (Murad & Bowen, 1987). De qualquer modo, a análise numérica por distribuição de campo hiperfino - Figura 3b - permite observar que os valores médios de campo da goethita das amostras superficiais são progressivamente mais baixos do que os das mais profundas. Essa tendência segue a dos teores do alumínio estrutural - Quadro 7.

A fim de estimar os teores médios de substituição nos óxidos de ferro, representados genericamente por $(Fe_{1-x}Al_x)_2O_3$, nos extratos DCB, foi atribuído o potássio à mica. Os resultados encontram-se no quadro 7, comparativamente aos obtidos pelo deslocamento do pico 111 nos raios X e pelos campos hiperfinos a 4,2 K e 77 K. Como os teores de hematita nas amostras SL11 e SL14A são bastante baixos - Quadros 4 e 5 - os resultados encontrados pela análise química são estimativas razoáveis para a proporção de alumínio na goethita. Observa-se que a goethita superficial (SL11) contém da ordem de duas vezes o teor de alumínio da camada mais profunda (SL14A).

Os campos hiperfinos podem ser utilizados para estimar o teor de Al nos óxidos, sob a condição de que as partículas não sejam excessivamente pequenas, como já mostrado para outros oxissolos (Fabris et al., 1985). Os tamanhos de partículas para a goethita são obtidos da largura da linha correspondente ao plano de reflexão 110, segundo método descrito por Klug & Alexander (1954). A estimativa é por limite inferior dos valores médios, na medida em que a distribuição de alumínio na rede cristalina pode provocar alargamento da linha. Dos resultados assim obtidos - Quadro 7 - constata-se certa tendência de o tamanho das partículas diminuir na direção da superfície. É possível verificar, ainda, que as partículas são suficientemente grandes para evitar qualquer influência sobre o campo hiperfino medido a 4,2 K. Mesmo a 77 K, a perturbação é pequena. Pode-se, desse modo, utilizar os valores dos campos hiperfinos para uma estimativa independente dos valores de substituição na goethita, como mostra o quadro 7, ainda que a correlação entre o teor de alumínio e o valor médio do campo hiperfino seja afetada pela própria natureza heterogênea do sistema natural. Os resulta-

Quadro 7. Diâmetro mínimo das partículas determinado pelo alargamento de linha nos raios X (110) e proporção de Al isomorficamente substituinte (x) na goethita determinada pelos raios X (111), pelo campo magnético hiperfino e pela análise química

Amostra	Horizonte	Diâmetro	x, na fórmula $Fe_{1-x}Al_xOOH$			
			d (111)	Campo hiperfino		Análise química
				4,2K	77 K	
		nm				
SL11	(Bw1)	33(10)	0,37(6)	0,49(8)	>0,40(4)	0,40(3)
SL12	(Bw2)	29	0,28	0,19	0,24	(0,27) ⁽¹⁾
SL13	(BC)	46	0,22	0,19	0,23	(0,19)
SL14A	(Cr1)	42	0,19	0,13	0,30	0,21
SL14V	(Cr2)	36	0,09	0,04	0,27	(0,20)

(1) Os valores de x entre parênteses referem-se a estimativas dos teores de $(Fe_2O_3)_d$ alocados à goethita, ainda que a amostra contenha hematita em proporções significativas, conforme quadro 6.

dos não são absolutamente uniformes para todos os métodos, mas a tendência de aumento dos teores de alumínio na goethita na direção das camadas superficiais se mantém. A observação de que o teor de alumínio na goethita varia de maneira contínua ao longo do perfil sugere que sua composição se adapta às condições do ambiente local de formação.

Estimativa semelhante para a hematita é bem mais difícil de obter. As medidas Mössbauer, no entanto, mostram que não houve transição de Morin, pois o gradiente de campo elétrico (Δ) permanece negativo mesmo a 4,2 K. A ausência da transição de Morin implica que o teor de alumínio seja superior a 9 mol% (apud Coey, 1988). Os campos hiperfinos atribuídos à hematita a 77 K (51,7 T) são similares aos já encontrados para outros oxissolos, o que sugere uma estimativa da substituição da ordem de 20 mol%, aproximadamente constante ao longo do perfil.

A questão da origem da mudança de cor entre os horizontes Cr e BC e Bw2 permanece inexplicada, uma vez que não se evidencia uma fonte alternativa de ferro capaz de se transformar em hematita, a menos que haja uma considerável redução de volume da camada siltosa amarela do horizonte C para as vermelhas do horizonte B. Duas hipóteses podem ser consideradas:

a) A camada vermelha é remanescente de um Latossolo Vermelho-Escuro originado sob condições bem diferentes das atualmente reinantes. O decréscimo uniforme do teor de mica e sua conversão em VH, o aumento igualmente uniforme do teor de SiO₂ e da substituição de alumínio na goethita, da base para o topo do perfil, do mesmo modo que a contínua variação de cor do horizonte B na topocromosseqüência não sustentam essa hipótese. Ainda mais, os latossolos vermelho-escuros contêm altos teores de alumínio e de gibbsita (Almeida, 1979).

b) Alternativamente, deve-se admitir a transformação goethita \rightleftharpoons hematita, em resposta às condições ambientais. Com efeito, o horizonte C é úmido e relativamente anaeróbico, enquanto a camada vermelha do horizonte B é mais seca e mais bem aerada. Embora seja esta a hipótese provável, do ponto de vista do balanço de ferro no material amostrado, deve-se ponderar o fato de as estimativas dos teores de alumínio substituinte na hematita conduzirem a valores aproximadamente constantes, ao longo do perfil.

CONCLUSÕES

1. As cores observadas no perfil do solo foram estreitamente ligadas à proporção entre os teores de hematita e de goethita.

2. Os teores de alumínio isomorficamente substituído na goethita, estimados pelo deslocamento relativo da posição do reflexo difratométrico de raios X (111), pela espectroscopia Mössbauer e pela análise química, crescem da base para o topo do perfil.

3. A observação de cor avermelhada no horizonte B sobre um horizonte C variegado de amarelo e vermelho, do mesmo modo que a variação contínua das composições químicas e mineralógicas do perfil, indicam que provavelmente exista uma transformação reversível goethita \rightleftharpoons hematita, que responda às condições ambientais.

4. O teor de alumínio da goethita reflete, de maneira bastante sensível, a mudança do ambiente no interior do perfil.

A goethita da amostra superficial contém, pelo menos, o dobro da concentração de alumínio estrutural da amostra mais profunda. De outro lado, a hematita é relativamente invariável em composição, ao longo do perfil. A mineralogia dos óxidos de ferro reflete essa diferença.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Dr. Marc Bogé, do Laboratório de Interações Hiperfinas do Centro de Estudos Nucleares de Grenoble (França), a ajuda prestada nas medidas Mössbauer a 4,2 K; à Srta Sandra A.D. Ferreira (Departamento de Química, UFV) a análise química da fração silte, e ao Professor Sérvulo B. Rezende (Departamento de Solos, UFV), a colaboração nas medidas de raios X.

LITERATURA CITADA

- ALLAN, J.E.M. The magnetic properties of some Brazilian Oxisols. Dublin (Ireland), Trinity College, 1986. 72p. (Dissertação de Mestrado).
- ALMEIDA, J.R. Cromosseqüência de solos originários de rochas pelíticas do Grupo Bambuí. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, Imprensa Universitária, 1979. 150p. (Dissertação de Mestrado).
- BARBOSA, L.C.A. Caracterização de um perfil de solo desenvolvido de rocha pelítica, do Grupo Bambuí, pela análise química, difratometria de raios X e espectroscopia Mössbauer. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1986. 88p. (Dissertação de Mestrado).
- COEY, J.M.D. Magnetic properties of iron in soil oxides and clay minerals. In: STUCKI, J.W.; GOODMAN, B.A. & SCHWERTMANN, U., eds. Iron in soil and clay minerals. Proceedings of the Nato Advanced Study Institute. Dordrecht, Reidel, 1988. p.397-466. (NATO ASI Series)
- COEY, J.M.D. Mössbauer spectroscopy of silicate minerals. In: LONG, G.J., ed. Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry. New York, Plenum Press, 1984. v. 1. 667p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). Manual de métodos de análise de solo. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Rio de Janeiro, 1979.
- FABRIS, J.D.; RESENDE, M.; SILVA, E.G. & COEY, J.M.D. Iron oxides in two Oxisols from the Brazilian coastal plain. J. Soil Sci., Oxford, 36:543-550, 1985.
- FITZPATRICK, R.W. & SCHWERTMANN, V. Al-substituted goethite - an indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. Geoderma, Amsterdam, 27:335-347, 1982.
- FONTES, M.P.F. Vermiculita ou esmectita com hidróxi nas entre-camadas: proposição de nomenclatura. B. Inf. da SBCS, Campinas, 15:24-28, 1990.
- FYSH, S.A. & CLARK, P.E. Aluminous goethite: A Mössbauer study. Phys. Chem. Miner., New York, 8:180-187, 1982a.
- FYSH, S.A. & CLARK, P.E. Aluminous goethite: a Mössbauer study. Phys. Chem. Miner., New York, 8:257-267, 1982b.
- FYSH, S.A.; CASHION, J.D. & CLARK, P.E. Mössbauer effect studies of iron in kaolin. I. Structural iron. Clays Clay Miner., New York, 31:285-292, 1983.
- GRIM, R.E. Clay mineralogy. New York, McGraw-Hill, 1968. 596p.
- JACKSON, M.L. Soil chemical analysis: advanced course. Madison, Wisconsin, s. ed., 1956. 991p.
- JACKSON, M.L. Soil chemical analysis. London, Constable, 1958. 498p.

JACKSON, M.L. Soil chemical analysis: advanced course. Madison, Wisconsin, s.ed., 1969. 894p.

JEFFERY, P.G. Chemical methods of rock analysis. 3.ed. London, Pergamon Press, 1981. 375p.

KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, V. The 5-M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. *Clays Clay Miner.*, New York, 30:401-408, 1982.

KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E. X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York, Wiley, 1954. 966p.

MURAD, E. & BOWEN, L. Magnetic order in Al-rich goethites: influence of crystallinity. *Am. Miner.*, Washington, 72:194-200, 1987

NORRISH, K. & TAYLOR, R.M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. *J. Soil Sci.*, London, 12:294-306, 1961.

RESENDE, M. Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of the Central Plateau of Brazil. West Lafayette, Purdue University, 1976. 237p. (Tese de Doutorado)

SANS, L.M.A. Classificação e mineralogia de solos da região de Sete Lagoas-MG. Piracicaba, ESALQ/USP, 1973. 180p. (Dissertação de Mestrado)

SCHWERTMANN, U. The effect of pedogenic environments on iron oxides minerals. In: *ADVANCES in soil science*. New York, Spring Verlag, 1985. v.1, p.171-200.

SCHWERTMANN, U. Die fraktionierte extraktion der freien eisenoxyde in Böden ihre mineralogischen formen und ihre entstehungsweisen. *Z. Pflanzenernähr., Düng, Bodenk*, 84:194-204, Leipsig, 1959.

SCHWERTMANN, U. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. In: STUCKI, J.W.; GOODMAN, B.A. & SCHWERTMANN, U., eds. *Iron in soil and clay minerals: proceedings of the Nato Advanced Study Institute*. Dordrecht, Reidel, 1988. p.267-308. (NATO 451 Séries)

SCHWERTMANN, U. Transformation of hematite to goethite in soils. *Nature*, London, 232:27, 1971.

SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Minerals in soil environments*. Madison, Soil Science Society of America, 1977. 947p.

TORRENT, J. & CABEDO, A. Sources of iron oxides in reddish brown soil profiles from calcarenites in Southern Spain. *Geoderma*, Amsterdam, 37:57-66, 1986.

VETTORI, L. Métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, EPFS, Ministério da Agricultura, 1969. 24p. (Boletim técnico, 7)

WINDOW, B. Hyperfine field distributions from Mössbauer spectra. *J. Phys.*, Bristol, 4:401-402, 1971.