

- DIAS, A.C.P. — Mineralogia da fração argila de alguns solos da Bacia Sedimentar do Recôncavo Baiano. Dissertação de Mestrado E.S.A. "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP, 1971. 75 p.
- DIXON, J.B. — Quantitative analysis of kaolinite and gibbsite in soils by differential thermal analysis and selective dissolution methods. *In: Proc. 14th Conf. on Clays and Clay Miner.*, 1966, 83-98.
- ESCOBAR, E.H., DEMATTÉ, J.L.I. & MONIZ, A.C. — Genesis y classification de algunos suelos de la cuenca del arroyo Tijuco Preto, Município de Rio das Pedras. San Pablo. I. Análise mineralógica cuantitativa de la fracción arcilla. *Rev. Inv. Agropec. INTA, B.Ayres, Argentina. Série 3, IX:89-108, 1972.*
- HARWARD, M.E. & THIESEN, A.A. — A paste method for preparation of slides for clay mineral identification by X-ray diffraction. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 26:335-341, 1969.
- JACKSON, M.L., TYLER, S.A., WILLIS, A.L., BOURBEAN, G. A. & PENNINGTON, R.P. — Weathering sequence of clay-size minerals in soils and sediments. *J. Phys. Col. Chem.* 52:1237-1260, 1948.
- JACKSON, M.L. — Soil Chemical Analysis, Adv. Course, Univ. Wis. Md. Edited by Author. 1965. 895 p.
- KELLER, W.D. — Processes of origin and alteration of clay minerals. *In: Soil Clay Mineralogy: A Symp. C.I. Rich and G.W. Kunze, ed. Univ. of North Carolina Press.* 1964. p.3-76.
- KITTRICK, J.A. — Soil minerals in the  $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  system and a theory of their formation. *Clays Clay Miner.* 17:157-167. 1969.
- LIMA, V.C. — Estudo pedológico de perfis de solos do grande grupo Rubrozem da bacia de Curitiba — Pr. Dissertação de Mestrado, E.S.A. "Luiz de Queiroz". Piracicaba, SP. 1974. 119 p.
- PAULA SOUZA, D.M. — Grande grupo de solo "Rubrozem". Contribuição à carta de solos do Paraná. Tese de Doutorado. E.S.A. e Vet. do Paraná. Curitiba, Pr. 1961. 62 p.
- SOUZA, J.J. — Estudo pedológico de perfis de solos da região de Iracemápolis. Dissertação de Mestrado. E.S.A. "Luiz de Queiroz". Piracicaba, SP. 1971. 100 p.

## FERRO NOS LATOSSOLOS DO ESTADO DA BAHIA(1)

B. VOLKOFF<sup>(2)</sup> & V.R. da S. CESAR<sup>(2)</sup>

### RESUMO

Após determinação analítica do ferro total, livre e amorfo de vários latossolos do Estado da Bahia, Brasil, e caracterização de seus produtos ferruginosos por difratometria de raios X e análise térmica diferencial, aparecem duas unidades distintas e não relacionadas ao clima atual. Uma, é constituída de solos desenvolvidos à partir de materiais derivados de quartzitos, arenitos, e areias. Nestes solos a relação ferro livre/ferro total é elevada (0,85-0,95) e o ferro encontra-se sob forma de goethita aluminosa, hematita e produtos amorfos, sendo estas duas últimas, dificilmente separáveis. A outra unidade é constituída de solos desenvolvidos a partir de materiais derivados do embasamento cristalino (granitos, gnaisses, migmatitos) onde a relação ferro livre/ferro total é menor (0,50-0,75) e a forma principal do ferro é a goethita aluminosa. Trata-se de latossolos vermelho-amarelo, que correspondem, de um lado aos solos ferralíticos fortemente desaturados empobrecidos modais segundo a classificação francesa dos solos ou aos *Orthic ferralsols* segundo a legenda dos solos da F.A.O., e do outro lado aos solos ferralíticos fortemente desaturados empobrecidos amarelos ou *Xanthic ferralsols*. A distribuição dos solos segundo a litologia é provavelmente uma coincidência. A divisão em duas unidades geográficas de acordo com a natureza dos constituintes ferruginosos seria consequência de diferenças de evolução, em grande parte, paleoclimáticas.

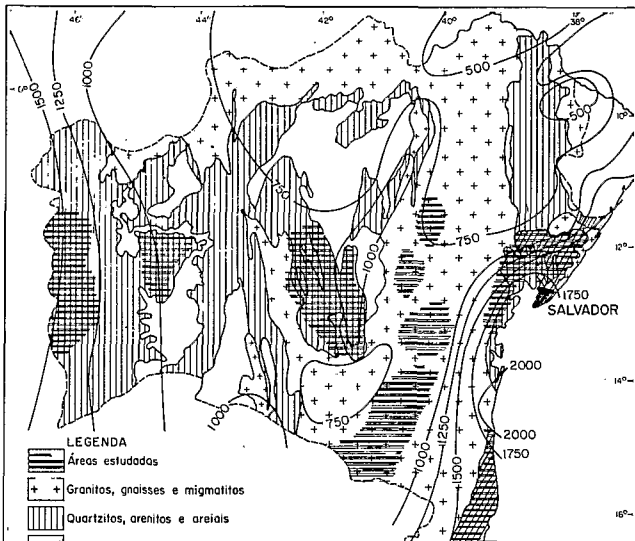
### SUMMARY: THE IRON IN THE LATOSOLS OF BAHIA (BRAZIL)

The analytic determination of total, free and amorphous iron of latosols from the State of Bahia, and the characterization of their ferruginous products by X-Ray diffraction and differential thermal analysis allow to separate them into two geographic groups that are not dependent of the present climatic conditions. The first one is constituted by soils formed in material derived from quartzite, sandstone and sand: These soils show a high value of the free iron in relation to the total iron (0.85-0.95) and the iron is found in the forms of aluminous goethite, hematite and amorphous, the last two being hardly dissociable. The other group includes soils formed in materials derived from granite gneisses and migmatites. In these soils

## MATERIAL E MÉTODOS

### 1. Solos

Foram estudados 20 perfis distribuídos pelas principais áreas onde predominam os latossolos. Estas áreas estão esquematicamente indicadas no mapa de localização (Fig. 1) onde figuram também as isoietas anuais (Nimer, 1972) e os traços essenciais da litologia do Estado da Bahia (Brasil, 1971).



**Quadro 1** Amplitude de variação de algumas características analíticas dos horizontes A e B2 dos latossolos da Bahia estudados: a, argila; sf, silte fino; S, soma de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$  trocáveis;  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  trocável; V, 100S/T; C, carbono orgânico.

Horizonte	a	sf	pH <sub>H2O</sub>	S	Al <sup>3+</sup>	V	C	C/N
	%	%		me/100g	%	%		
A	15-40	0-4	4,5-5,0	3-5	0,5-5,0	10-50	0,5-3,5	12-20
B2	30-70	0-4	4,5-5,0	1	0,0-5,0	20-40	0,2	9-15

Os 20 perfis foram detalhadamente analisados. Neste trabalho todos os resultados serão discutidos, mas apresentados apenas os dados referentes a 5 perfis, selecionados como os mais representativos. Dois deles representam solos desenvolvidos a partir de sedimentos argilo arenosos da formação Barreiras (perfis A e B), um sobre material derivado de rocha cristalina (Perfil C), um sobre materiais derivados de quartzitos (Perfil E).

### 2: Extração e dosagem do ferro

Três tipos de determinações foram realizadas: ferro total, ferro livre e ferro amorfo, todas na terra fina triturada à 80 mesh (0,177mm). O ferro total e o ferro livre foram analisados sistematicamente em todas as amostras coletadas dos 20 perfis estudados, enquanto que o ferro amorfo foi somente determinado nas amostras das partes centrais dos horizontes B1 e B2 de alguns perfis.

#### a) Extração do ferro total

Geralmente o ferro total é extraído à quente por ataque com uma mistura de reagentes ácidos, como por exemplo a triácida (011at e Peloux, 1957). Aqui foi preferida uma técnica mais simples, usando-se o

mente um aumento progressivo das taxas de ferro paralelamente ao aumento dos teores em argila em profundidade. Tal variação ocorre perto da superfície; no resto do perfil, isto é, em toda a espessura dos horizontes B, os teores em ferro permanecem constantes.

Considerando-se agora os 20 perfis observou-se que os teores extremos em Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> total nos horizontes B estão compreendidos entre 0,5 e 12%, o que corresponde a uma faixa de variação bastante elevada.

Por outro lado quando foram comparados os teores em ferro dos solos de uma mesma área, constatou-se

que, apesar do intervalo de variação ser menor, não exista uniformidade, e que era muito difícil achar uma distribuição regional dos solos em função dos teores em ferro total. Somente os solos dos tabuleiros (solos formados a partir dos sedimentos areno-argilosos da formação Barreiras) aparecem sistematicamente pobres em ferro.

A conclusão do estudo do ferro total é que os latossolos estudados não são ricos em ferro; as taxas médias, em Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> total, oscilam entre 3 e 8%, sendo os limites entre 3 e 5% característicos dos solos dos tabuleiros e os limites entre 5 e 8% dos outros solos.

**Quadro 2** Variações dos teores em ferro total e em ferro livre com a profundidade em alguns perfis de latossolos da Bahia (a = argila, 0-2 $\mu$ ; sf = silte fino, 2-20 $\mu$ )

Profundidade cm	a %	sf %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> livre %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> livre Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> livre a + sf
PERFIL A						
0- 5	11	2	2,5	0,8	0,33	0,06
5- 15	12	2	1,5	0,9	0,58	0,06
25- 35	19	1	2,3	1,3	0,56	0,06
50- 60	30	1	4,6	2,5	0,54	0,08
80- 90	30	3	4,6	2,6	0,57	0,08
105-115	31	2	4,7	2,6	0,56	0,08
135-145	31	2	3,9	2,2	0,56	0,07
175-185	30	1	3,1	1,9	0,60	0,06
230-240	30	3	3,2	1,9	0,61	0,06
290-300	33	2	3,1	1,8	0,57	0,05
PERFIL B						
0- 5	40	0	3,4	1,6	0,46	0,04
5- 12	39	0	3,7	1,5	0,40	0,04
12- 25	43	0	4,1	1,8	0,44	0,04
25- 35	51	4	4,2	2,0	0,47	0,04
45- 55	56	3	4,4	2,2	0,51	0,04
80- 90	58	0	4,4	2,3	0,51	0,04
110-120	64	0	4,6	2,4	0,52	0,04
160-170	59	0	4,4	2,2	0,50	0,04
230-240	62	1	4,4	2,1	0,48	0,03
290-300	61	1	4,5	2,2	0,49	0,04
PERFIL C						
0- 5	35	1	5,1	3,7	0,72	0,10
5- 15	33	1	5,6	3,6	0,65	0,11
15- 25	32	1	5,3	3,8	0,72	0,12
25- 35	36	1	5,8	4,2	0,71	0,11
40- 50	41	1	6,8	4,9	0,72	0,12
55- 65	47	1	7,3	5,5	0,75	0,11
65- 75	49	1	7,5	5,8	0,77	0,11
85- 95	50	1	7,5	5,8	0,77	0,11
100-110	52	1	7,5	5,8	0,76	0,11
130-140	53	1	7,7	5,9	0,77	0,11
165-175	51	2	7,5	5,8	0,77	0,11
205-215	53	0	7,5	5,7	0,76	0,11
250-260	54	0	7,4	5,7	0,77	0,11
PERFIL D						
0- 8	26	1	5,0	4,7	0,94	0,18
8- 15	25	0	4,0	3,4	0,85	0,14
20- 30	25	1	3,7	3,0	0,80	0,12
40- 50	30	0	5,0	3,9	0,78	0,13
60- 70	34	0	5,2	4,4	0,85	0,13
80- 90	36	1	5,8	5,7	0,93	0,14
100-110	38	0	5,9	5,1	0,86	0,13
140-150	39	0	5,7	5,0	0,87	0,13
190-200	36	1	5,6	4,9	0,86	0,13
240-250	36	2	6,0	5,1	0,85	0,14
290-300	44	0	5,6	4,8	0,86	0,11
PERFIL E						
0- 8	32	1	6,0	5,8	0,97	0,17
8- 20	29	3	6,6	6,5	0,99	0,20
20- 30	30	3	6,2	5,8	0,94	0,18
30- 40	34	1	7,6	6,7	0,88	0,19
45- 55	41	2	7,1	6,5	0,98	0,16
65- 75	42	3	7,1	6,9	0,97	0,15
100-110	42	4	7,5	7,5	1,00	0,16
160-170	36	5	7,7	7,4	0,96	0,18

### b) Ferro livre, relação ferro livre/ferro total e relação ferro livre/argila.

O ferro extraído pela técnica de De Endredy é suposto ser o ferro livre, representando uma porção variável do ferro total. Esta porção, apesar de ser relativamente constante num mesmo perfil, pode variar bastante de um perfil para outro conforme dados constantes no quadro 2.

Com os resultados dos 20 perfis, foi possível observar que a relação ferro livre/ferro total oscila entre os extremos 0,45 e 0,95. Se notou uma maior frequência de um lado dos valores entre 0,50 e 0,60 e de outro lado dos valores entre 0,85 e 0,95. O conjunto dos valores baixos da relação correspondente aos solos mais pobres em ferro (principalmente os solos dos tabuleiros) enquanto que o conjunto dos valores altos caracteriza os solos formados a partir de materiais derivados de rochas silicosas como também de alguns solos derivados de rochas cristalinas, que são as mais ricas em ferro. De um modo geral, nos solos derivados de rochas cristalinas, a relação ferro livre/ferro total não varia numa faixa tão restrita como nas duas outras categorias de solos mencionados; ela pode apresentar quaisquer valores intermediários entre os extremos 0,45-0,95, mas permanece, sobretudo, entre 0,45 e 0,75.

Dentro de um perfil a relação ferro livre/argila varia muito pouco. Entretanto de um perfil para outro, as diferenças são importantes; segundo os perfis a relação oscila entre 0,03 e 0,20. Sem que haja regras absolutas, o valor da relação fica compreendido entre 0,03 e 0,10 para a maioria dos solos de cor amarela e é comumente mais elevado nos solos de cor vermelho-amarelado.

### c) Cinética de dissolução do ferro e ferro amorfo

Examinando-se as curvas cumulativas do ferro extraído pelos sucessivos tratamentos ácido-básicos em vários solos (Fig. 2), notam-se três velocidades de dissolução diferentes que evidenciam a presença de três formas de produtos ferruginosos: (a) uma primeira é de dissolução muito rápida, estando totalmente dissolvida, quando presente (perfis E e D), após a segunda ou a terceira extração; o seu comportamento é o de um produto amorfo; (b) outra forma é de dissolução linear apresentando-se dissolvida, segundo os perfis, após a quinta (Perfis A e B), a sexta (perfil C), a oitava (perfil E) ou a nona extração (perfil D); seu comportamento corresponde ao de um produto cristalizado facilmente extraível; (c) uma última forma é também de dissolução linear, porém mais lenta que a anterior: aparece a partir da sexta extração do perfil A, e da décima extração do perfil D, seu comportamento é o de um produto cristalizado dificilmente extraível.

Constatou-se que a forma amorfa de ferro não é comum a todos os solos. Ela por exemplo não existe nos solos dos tabuleiros (Fig. 2 perfis A e B) e existe raramente nos solos sobre rochas cristalinas. Nestes, quando é encontrada, apresenta-se como raços (perfil C). A presença de ferro sob forma amorfa parece sobretudo caracterizar os solos derivados dos quartzitos e arenitos; estes solos contêm de 1 a 2% de  $Fe_2O_3$  amorfo (Fig. 2: perfis D e E). É possível que tais produtos amorfos sejam simples-

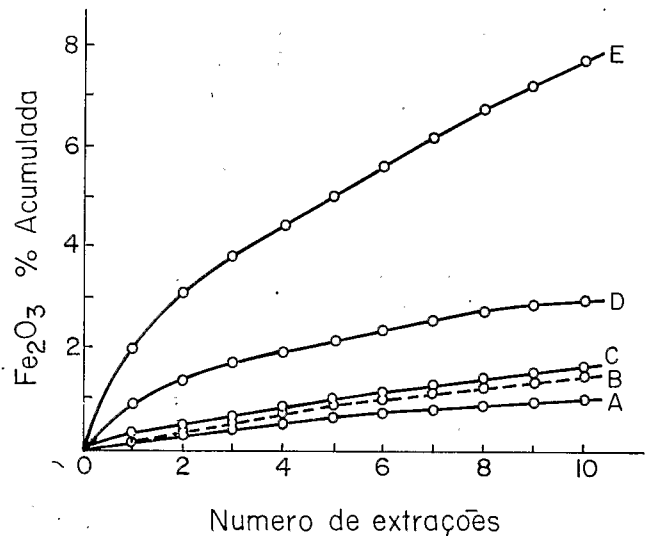


Fig. 2 Curvas cumulativas de dissolução do ferro por sucessivos tratamentos ácido-básicos nos horizontes B2 de alguns latossolos da Bahia (perfis A, B, C, D e E).

mente formas criptocristalinas, comportando-se porém como tal quando extraídas por agentes químicos bastante fortes (Quantin e Lamouroux, 1974). A sua natureza pode ser melhor definida utilizando-se um reagente de extração mais brando, HCl 4N por exemplo no lugar de HCl 8N. Fazendo-se tal experiência mostra-se que, em ambos os casos, com HCl 4N ou com HCl 8N, as curvas indicam sempre a presença de ferro de dissolução muito rápida e que as quantidades determinadas graficamente são iguais (Fig. 3) tanto no caso dos solos com traços (Fig. 3: exemplo a) como nos solos mais ricos em ferro e dissolução muito rápida (Fig. 3: exemplo b). Isto seria a confirmação da existência de produtos ferruginosos realmente amorfos nestes solos.

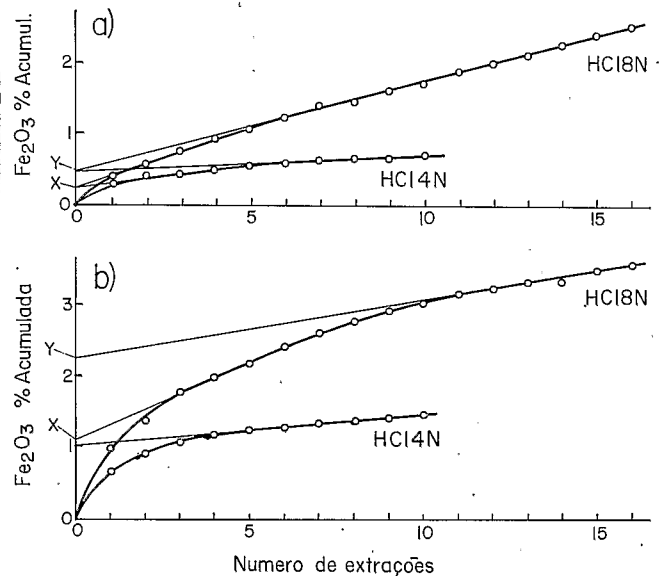


Fig. 3 Taxa acumulada de  $Fe_2O_3$  extraído utilizando HCl 8N e HCl 4N nas amostras de horizontes B2 de dois latossolos da Bahia: (a) solo sobre material derivado de rocha cristalina; (b) solo sobre material derivado de arenitos. (OX = teor em ferro muito facilmente extraível ou amorfo; OY-OX = YX = teor em ferro facilmente extraível).

A forma cristalina facilmente extraível é encontrada em todos os solos. Ela é evidenciada nas mesmas quantidades utilizando-se como reagente de extração tanto o HCl 8N quando HCl 4N (Fig. 3: exemplo a).

As duas formas, amorfa e cristalina facilmente extraível, fazem parte do ferro livre, sendo isto válido para os

te extraível; a relação ferro livre/ferro total também é intermediária.

Os três casos correspondem com bastante precisão a três tipos de situações no Estado da Bahia: o primeiro corresponde aos solos derivados de arenitos e quartzitos do centro e do oeste do estado, o segundo aos solos dos

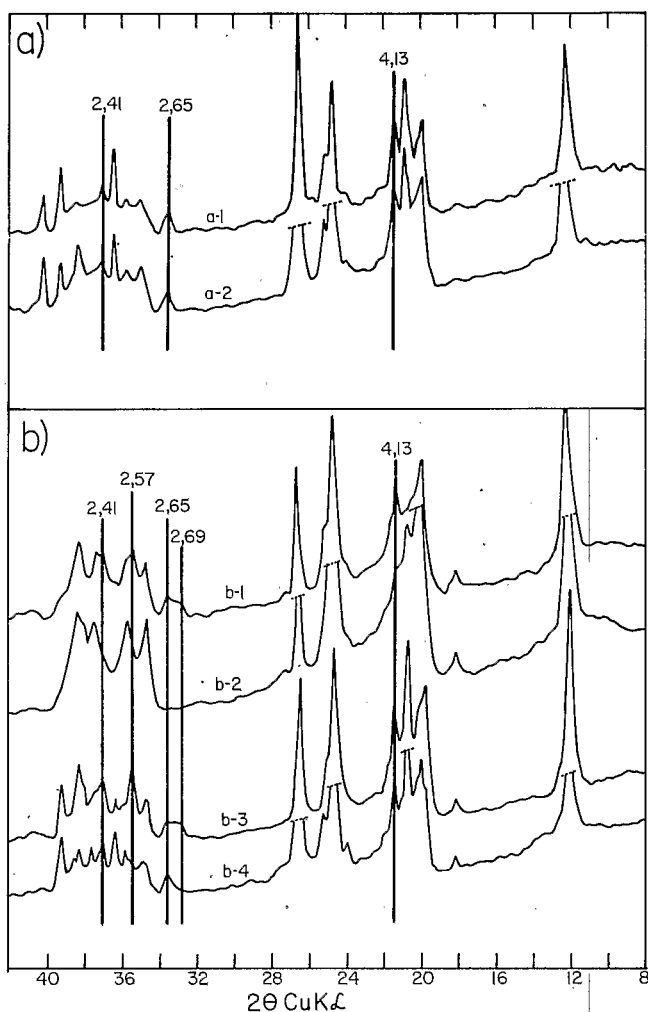


Fig. 5 Difractogramas de raios X nos horizontes B2 de dois latossolos da Bahia.

5a. Perfil C, solo sobre material derivado de rocha cristalina: (a-1) amostra total, natural; (a-2) amostra total depois dissolução do ferro por 10 tratamentos ácido-básicos sucessivos.

5b. Perfil D, solo sobre material derivado de arenito: (b-1) na fração 53, natural; (b-2) na fração 53 depois eliminação do ferro livre; (b-3) amostra total, natural; (b-4) amostra total depois dissolução do ferro por 10 tratamentos ácido-básicos sucessivos.

grama 1 e 2 dos perfis C e B). Isto significaria que uma parte apenas da goethita sofre interferência da matéria orgânica. Nos horizontes húmiferos a goethita estaria presente sob duas formas, uma ligada a matéria orgânica e outra não.

#### b) Efeitos da extração do ferro livre.

O estudo das amostras de horizontes B2 antes e depois da extração do ferro livre pela técnica de De Endredy por difratometria de raios X indica que o tratamento elimina totalmente, pelo menos aparentemente, goethita e hematita: os picos de difração correspondentes desaparecem (Fig. 5: b1 e b2). Poderia ser mostrado do mesmo modo que a reação endotérmica da goethita não é mais visível nos termogramas da análise térmica diferencial. Deixando-se de lado a possibilidade da caulinita ser ferri-férrica, o ferro muito dificilmente extraível corresponderia ou a resíduo de goethita ou a resíduo de hematita; per-

manecendo sob a forma de traços não detectáveis, ou ainda a produtos ferri-férricos dificilmente solúveis, como ilmenita que poderia ser igualmente presente sob forma de traços não detectáveis.

#### c) Efeitos da extração dos produtos amorfos.

Nos solos com goethita, sem hematita e sem produtos amorfos, nenhuma modificação foi observada aos raios X após os sucessivos tratamentos ácido-básicos (Fig. 5: a1 e a2). Nos solos com goethita e hematita, a banda 2,65-2,69 Å é reduzida a um pico simples a 2,65 Å; nota-se que ao mesmo tempo, uma diminuição do pico 2,51 Å (Fig. 5: b3 e b4). A hematita seria assim preferencialmente dissolvida no decorrer dos tratamentos.

Os fracos teores iniciais, bem como as pequenas quantidades dissolvidas em cada extração, tornam aleatória qualquer tentativa de determinação precisa das formas de ferro evidenciadas pelas curvas de dissolução. Entretanto pode-se ao menos observar que a forte solubilidade notada para a hematita implica numa fase cristalina muito fina que, em primeira aproximação, deveria corresponder à forma facilmente solúvel definida anteriormente. Esta forma, contudo, aparece a todos os solos e é sempre encontrada nas mesmas proporções, mesmo nos solos onde a hematita não foi identificada. Tal ferro, facilmente solúvel, seria, conforme o caso, hematita cristalina muito fina ou goethita muito fina. Ainda haveria a possibilidade de ser o ferro amorfo e a hematita apenas uma única fase, sendo que neste caso o ferro, apresentando um comportamento de produto amorfo, seria uma forma imperfeitamente cristalina da hematita (Quantin e Lamouroux, 1974).

Como conclusão, pode-se admitir que: (a) existe uma associação ferro amorfo-hematita característica de ape-

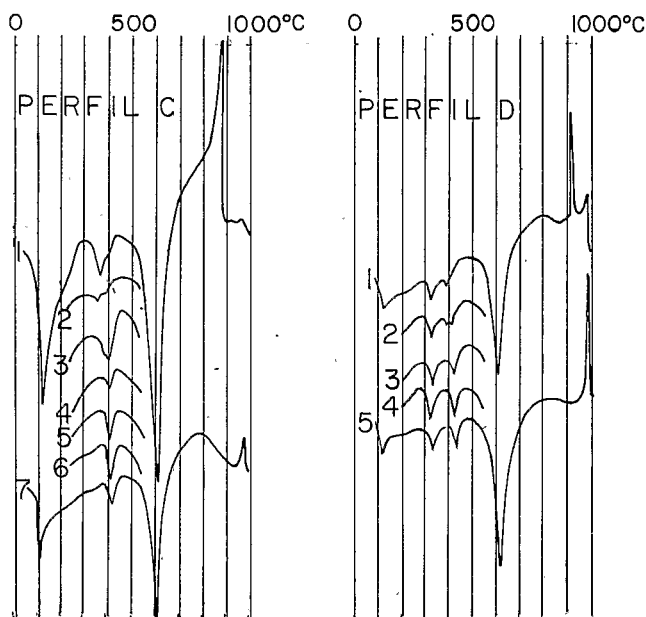


Fig. 6 Curvas de ATD na fração  $< 53 \mu$  de amostras de várias profundidades de dois latossolos da Bahia.

Perfil C, solo sobre material derivado de rocha cristalina: (1) 5-15 cm; (2), 15-25 cm; (3) 40-50 cm; 4, 55-65 cm; 5, 100-110 cm; 6, 165-175 cm; 7, 250-260 cm.

Perfil D, solo sobre material derivado de arenito, 1, 8-15 cm; 2, 20-30 cm; 3, 60-70 cm; 4, 190-200 cm; 5, 290-300 cm.

nas certos solos; (b) todos os solos apresentam goethita aluminosa e esta é geralmente bem cristalizada; (c) um certo antagonismo se manifesta entre o conjunto ferro amorfo-hematita e uma forma de ferro cristalizado dificilmente solúvel mineralogicamente não identificado.

Se tomarmos em consideração: a cor do solo, a relação ferro livre/ferro total, o teor em ferro amorfo, a pre-

sença ou a ausência de hematita e a presença ou a ausência de gibbsita, os latossolos de platôs não muito arenosos e de meio não calcário se separam em dois conjuntos geográficos localizados de um e de outro lado de uma linha norte-sul seguindo a margem oriental da Chapada Diamantina. As características ligadas ao ferro para cada conjunto foram reunidas no quadro 3.

**Quadro 3** Características dos horizontes B ligadas ao ferro nos dois conjuntos geográficos de latossolos de platôs do Estado da Bahia.

Características	Localização Geográfica	
	Leste	Oeste
Cor	Amarela	Vermelho-amarelo
Classificação (Sub-Grupo)	Amarela* — Xanthic**	Modal* — Orthic**
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> livre /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total	0,50 a 0,75	0,85 a 0,95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> amorfo/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total	0,05	0,15 a 0,30
Hematita	traços ou sem	presente
Goethita	presente	presente
Gibbsita	traços ou sem	presente

\* Classificação Francesa;

\*\* Legenda da F.A.O.

### DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Nos latossolos de platôs do Estado da Bahia estudados foram identificados goethita aluminosa e hematita, sendo esta estreitamente associada a ferro amorfo. Tal-

conforme uma zonalidade climática atual.

A distribuição dos solos poderia parecer desta forma ser diretamente dependente do substrato geológico. Com efeito os solos de cor vermelho-amarelo estão diretamente associados às rochas silicosas (quartzitos, arenitos,

