

# ÓXIDOS DE FERRO EM CAMBISSELOS BRUNOS NO RIO GRANDE DO SUL E SUL DE MINAS GERAIS <sup>(1)</sup>

N. KÄMPF <sup>(2)</sup> & D. P. DICK <sup>(3)</sup>

## RESUMO

A mineralogia dos óxidos de ferro em horizontes B incipientes em ferropans e crostas de ferro de Cambissolos Brunos do Rio Grande do Sul e de Minas Gerais, foi analisada por difratometria de raios X. A goethita é o óxido de ferro dominante nos horizontes B incipientes e na maioria dos ferropans e crostas; a lepidocrocita está presente em alguns ferropans. A substituição de alumínio por ferro nas goethitas é mais elevada em horizontes B incipientes (9 a 25 mol % Al) do que em ferropans e crostas de ferro (0 a 11 mol % Al), indicando ambientes pedogenéticos distintos.

## SUMMARY: IRON OXIDES IN BROWN CAMBISOLS FROM RIO GRANDE DO SUL STATE AND SOUTH OF MINAS GERAIS STATE, BRAZIL

*The iron oxides mineralogy of cambic horizons, ironpans and iron crusts found in Brown Cambisols from Rio Grande do Sul and Minas Gerais States, Brazil, was analysed by XRD. Goethite is the dominant iron oxide in cambic horizons, and in the majority of ironpans and crusts; lepidocrocite is also presente in some ironpans. The isomorphous substitution of Al for Fe in the goethite of cambic horizons show a higher Al substitution (9 to 25 mol % Al) than the goethites of ironpans and crusts (zero to 11 mol % Al), indicating different pedogenic environments.*

## INTRODUÇÃO

Cambissolos Brunos, anteriormente incluídos nas classes Cambissolo Hístico e Cambissolo Húmico, ocorrem no Estado do Rio Grande do Sul em altitudes acima de 700m, nas regiões dos Campos de Cima da Serra e Encosta Superior do Nordeste, sob regime climático mesotérmico a méso e údico. Nessas condições ambientais, apresentam horizonte A turfoso, húmico ou proeminente, e horizonte B incipiente com matizes 7,5YR, 10YR e 1Y; são solos ácidos, geralmente com caráter álico (DPF, 1967; Brasil, 1973; Curi, 1975; Potter & Kämpf, 1981 e Kämpf, 1981).

Apresentam argila de atividade baixa, com caulinita dominante, acompanhada por argilominerais 2:1 com Al inter-

lamelar gibbsita e quartzo; o óxido de ferro presente é goethita (Pötter & Kämpf, 1981 e Kämpf, 1981).

Na região dos Campos de Cima da Serra na área da Rocinha, com altitude de 1.200m, também ocorrem solos com ferropans ("ironpans"), descritos como horizontes Bir (DPFS, 1967, e Brasil, 1973) e classificados como Podzol, sem horizonte A2, por serem derivados de rocha básica (Brasil, 1973). Devido à ausência de horizonte diagnóstico alábico, há incerteza quanto ao caráter de Podzol verdadeiro desses solos, sendo uma possível explicação para a formação do horizonte Bir a acumulação localizada de ferro por transferência lateral com o lençol freático, segundo Camargo<sup>(4)</sup>.

Este trabalho caracteriza os compostos de ferro em horizontes B incipientes e em acumulações localizadas de ferro em Cambissolos Brunos e, em crostas e suas camadas adjacentes, no Rio Grande do Sul e Minas Gerais, como subsídio à sua pedogênese e conceituação taxonômica.

(1) Apresentado no XIX Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Curitiba, 17-24 de julho de 1983. Recebido para publicação em março e aprovado em junho de 1984.

(2) Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia (UFRGS). Caixa Postal 776, CEP 90.000 - Porto Alegre (RS). Bolsista do CNPq.

(3) Química, aluna do Curso de Pós-Graduação em Agronomia - Solos da UFRGS. Bolsista da CAPES.

(4) Camargo, M. N. SNLCS-EMBRAPA. Comunicação pessoal, maio de 1982.

## MATERIAL E MÉTODOS

Em Cambissolos Brunos da região dos Campos de Cima da Serra no Rio Grande do Sul e de Minas Gerais, foram coletadas amostras de material de horizontes B incipientes e de acumulações localizadas de ferro que incluem: ferropans (Bir ?) na transição entre horizontes A e B e em horizontes B, camadas amarelas macias abaixo de horizontes Cg, crostas cimentadas e macias na parte inferior de linhas de pedras e em fissuras de horizontes de alteração. Os locais de amostragem constam dos quadros 1 e 2.

Nas amostras foram analisados: C orgânico (Walkley & Black, 1934), Fe total ( $Fe_t$ ) do ataque sulfúrico (Vettori, 1969), Fe extraível em oxalato de amônio ( $Fe_o$ ) (Schwertmann, 1964) e em ditionito-citrato-bicarbonato de sódio ( $Fe_d$ ) (Mehra & Jackson, 1960), determinando-se o Fe por espectrofotometria de absorção atômica.

A fração argila dos horizontes B, obtida por sedimentação, foi analisada por difratometria de raios X (DRX) (equipamento Philips, radiação  $C\alpha$ ) em amostras orientadas e em pó, respectivamente, antes e após concentração dos óxidos de ferro com NaOH 5M (Norrish & Taylor, 1961, e Kämpf & Schwertmann, 1982). As acumulações localizadas de Fe foram moídas e examinadas por DRX na forma de pó. A substituição em alumínio nas goethitas foi estimada segundo Schulze (1982).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

## Horizontes B incipientes

Os horizontes B incipientes dos Cambissolos Brunos apresentam cores brunadas nos matizes 7,5YR, 10YR e 1Y (Quadro 1). Em comparação com solos originados de basalto (Kämpf, 1981), os teores de  $Fe_t$  (5 a 9%) e de  $Fe_d$  (3 a 5%) são baixos, devido ao material de origem mais pobre em ferro (riólito-dacito, sienito, rochas alcalinas). O quociente  $Fe_d/Fe_t$  varia de 0,48 a 0,77, indicando a presença de ferro em silicatos primários; esses índices são inferiores aos observados em horizonte B latossólico (0,85 a 0,99) (Kämpf, 1981) e sugerem um grau de alteração menos avançado nos Cambissolos, mas com certa amplitude de variação.

Como medida do grau de cristalinidade dos óxidos de ferro, o quociente  $Fe_o/Fe_d$  indica o domínio de formas cristalinas; entretanto, em duas amostras (046RS e 047RS), admitindo-se que todo Fe extraído pelo oxalato de amônio provenha de ferridrita (Fh) (Schwertmann et alii, 1982), há uma proporção significativa da mesma, representando cerca de 25% do total dos óxidos presentes; teores menores de Fh ocorrem nas amostras IIRCC/5MG e ROP-RS, enquanto as demais (027RS, 3Bj/2, 1C/3 e IIRCC/8MG) têm valores muito baixos, equivalentes aos encontrados em horizontes B latossólico e B textural de Terra Roxa Estruturada (Kämpf, 1981). A correlação linear significativa ( $p = 0,001$ ) entre  $Fe_o/Fe_d$  e C orgânico ( $y = 0,397x + 0,183$ ;  $r^2 = 0,919$ ;  $n = 8$ ) sugere que mesmo nos horizontes B a ação dos compostos orgânicos pode retardar a cristalização dos óxidos de ferro desses solos.

Nos difratogramas de raios X, a goethita (Gt) é o único óxido de ferro cristalino presente (Figuras 1 e 2), confirmando os resultados obtidos em outros Cambissolos Brunos (Pötter & Kämpf, 1981, e Kämpf, 1981). A variação da cristalinidade e/ou do tamanho dos cristais é evidenciada pelas diferentes larguras dos reflexos LMH (110) (Quadro 1). A dominância de Gt nesses solos deve-se às condições ambientais favoráveis a sua formação: umidade elevada, temperaturas baixas, elevados teores de matéria orgânica e pH ácido (Kämpf & Schwertmann, 1983). Nesta situação, a ocorrência de hematita (Hm) restringe-se aos horizontes C (Pötter & Kämpf, 1981, e Kämpf, 1981). A presença dominante da Gt, ou a ausência total da Hm, determina as cores brunas aos solos (Schwertmann & Lentze, 1966). O termo bruno é, portanto, um qualificativo adequado para designar essa classe de Cambissolos.

A substituição em alumínio na estrutura das goethitas apresenta valores elevados (15 a 25 mol % Al) normalmente observados em solos ácidos e lixiviados (Kämpf, 1981 e Fitzpatrick & Schwertmann, 1982). A variação na mineralogia da fração argila dos horizontes B incipientes está representada nas figuras 1 e 2. A gibbsita está presente, em proporção variável, na maioria das amostras. A amostra ROP-RS (Figura 1) exemplifica os Cambissolos Brunos com dominância de caulinita em relação a argilominerais 2:1 com Al interlamelar, essa composição parece ser bastante comum, pois foi constatada por Pötter & Kämpf (1981) e

Quadro 1. Horizonte, localização, altitude, cor, teores de carbono e ferro (fração <2mm) e mineralogia (fração argila) de horizontes B incipientes

Amostra	Horizonte	Local de amostragem	Altitude m	Cor úmida Munsell	Ferro (1)						Goethita		Outros minerais (2)	
					C	$Fe_t$	$Fe_d$	$Fe_o$	$Fe_d/t$	$Fe_o/d$	Subst. LMII Al	LMII (110) $\theta$		
					%						mol %			
046RS	(B)	Rocinha (RS)	1200	7,5YR 4/4	1,12	7,75	3,70	1,02	0,48	0,27	15	0,70	Ct, Kt, Gb, Qt	Kämpf gão, e Por ot tensid: caulini nita e caulini gilomi tas co compa & Sch nos ca relacio e roch nos pe presen melar, ta, argi compo lizada quanto de finic
047RS	(B) 2	São Francisco de Paula (RS)	1000	10 YR 5/6	0,99	...	3,82	0,91	...	0,24	17	0,70	Ct, Kt, Gb, Qt	
027RS	B2	Bom Jesus - Rocinha (RS)	1150	7,5YR 4/4	0,47	...	5,29	0,18	...	0,03	25	0,50	Ct, Kt, Gb, Qt	
3Bj/2	B2	Bom Jesus (RS)	1100	10 YR 4/7	0,62	4,97	3,10	0,16	0,62	0,05	25	0,46	Ct, Kt, Qt	
ROP-RS	B2	Rocinha (RS)	1200	7,5YR 5/6	0,82	9,30	5,15	0,50	0,55	0,10	15	0,70	Kt, Ct, Gb, Qt	
1C/3	11B2	Canela (RS)	740	10 YR 4,5/6	0,50	5,41	3,87	0,15	0,71	0,04	20	0,53	Ct, Kt, Gb, Qt	
IIRCC/5MG	11(B)2	Agulhas Negras (MG)	2130	10 YR 5/4	0,86	6,22	4,80	0,79	0,77	0,16	9	0,45	Vt/Ct, Mi, Kt, Gb, Qt	
IIRCC/8MG	B22	Via Caldas - Ibitiúva (MG)	1150	1 Y 5/6	0,62	5,24	3,03	0,08	0,58	0,03	23	0,35	Kt, Mi, Gb, Qt	

(1)  $Fe_t$ : total,  $Fe_d$ : extraível em ditionito-citrato-bicarbonato de sódio, e  $Fe_o$ : extraível em oxalato de amônio. (2) Ct: argilominerais 2:1 com Al interlamelar; Kt: caulinita; Gb: gibbsita; Qt: quartzo; Vt: vermiculita; Mi: mica.



Clay (SF-RS) é amarelo-brunada (9YR 6/8), enquanto a acumulação macia nas fissuras do saprólito (ROP-Silveiras) é amarelo-avermelhada (7,5YR 6/6). Essas cores, sendo condicionadas pelos tipos de óxidos de ferro (Schwertmann & Lentze, 1966) sugerem a presença de lepidocrocita e goethita nas amostras ROP-Silveiras e IIRCC/5MG e, de goethita, nas demais, o que é confirmado por DRX (Figura 3).

Em comparação aos horizontes B incipientes, o teor de  $Fe_d$  nas acumulações localizadas é significativamente mais elevado (8 a 40% Fe) (Quadro 2), enquanto os baixos valores do quociente  $Fe_o/Fe_d$  (0,005 a 0,05) indicam melhor cristalinidade dos óxidos de ferro, apesar de o teor de C orgânico ser, em algumas amostras, até superior ao dos horizontes B incipientes; a deposição de material orgânico escuro na face superior dos pans indica que esse acúmulo é, ao menos parcialmente, posterior ao do ferro (comparar %C na amostra ROP1-RS e ROP2-RS). No pan da amostra IIRCC/5MG, 24% do ferro é solúvel em oxalato de amônio; isso decorre, pelo menos parcialmente, da lepidocrocita (Lp) presente, a qual tem índice de cristalinidade menor ( $LMH(020) = 0,60^{02\theta}$ ) em comparação à Lp da amostra ROP-Silveiras ( $LMH(020) = 0,40^{02\theta}$ ), onde apenas 2% do Fe é solúvel em oxalato. O mineral dominante ou exclusivo nas acumulações localizadas de ferro é Gt (Figura 3), com baixa substituição em alumínio (zero a 11 mol % Al). O mineral acessório mais comum nas acumulações localizadas é o quartzo; nas duas amostras que contêm lepidocrocita, ocorrem também argilominerais como caulinita (ROP-Silveiras) e, argilominerais 2:1 com Al interlamelar, além de vermiculita (IIRCC/5MG); nesta última também há gibbsita.

#### Gênese das acumulações localizadas

Os tipos de óxidos de ferro, bem como o seu grau de cristalinidade e a sua substituição em alumínio, são considerados indicadores do seu ambiente de formação (Schwertmann & Taylor, 1977; Fitzpatrick & Schwertmann, 1982, e Kämpf & Schwertmann, 1983).

Uma comparação entre as acumulações de ferro aqui analisadas e o material de horizontes B podzol ou espódico mostra uma diferença significativa entre os mesmos. Assim, os horizontes B podzol ou espódico têm geralmente um quociente  $Fe_o/Fe_d$  alto ( $> 0,5$ ) (Schwertmann, 1964; Mc-

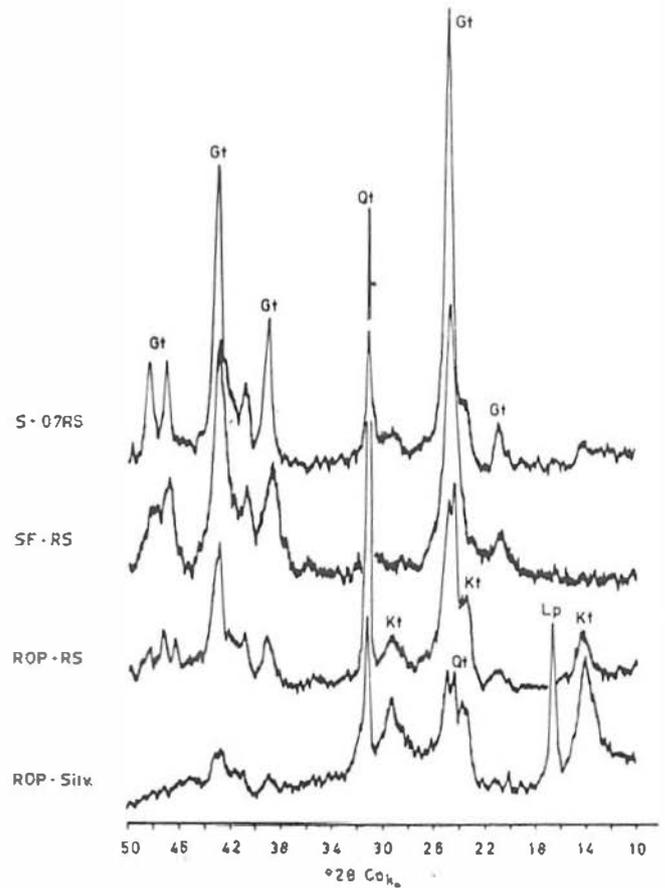


Figura 3. Difratogramas de raios X de amostras não-orientadas de camadas de ferro selecionadas (S-07RS), crosta (SF-RS), ferropan (ROP-RS) e fissuras do saprólito (ROP-Silv.) Kt: caulinita; Lp: lepidocrocita; Qt: quartzo; Gt: goethita; Gb: gibbsita.

Quadro 2. Ocorrência, localidade, cor, teores de carbono e ferro, mineralogia de acumulações localizadas de ferro

Amostras	Ocorrência	Local de amostragem	Cor		C	Ferro (1)			Goethita Substituição em Al	Outros núcleos (2)
			Seca	Seca triturada		$Fe_o$	$Fe_d$	$Fe_o/d$		
					%			mol %		
ROP1-RS	Ferropan, córtex	Rocinha (RS)	10YR 3/2	10YR 5,5/8	0,36	0,27	26,81	0,01	5	Qt
ROP2-RS	Ferropan, externo	Rocinha (RS)	10YR 6/6	10YR 6/6	1,37	0,13	15,73	0,008	2	Qt
046RS	Ferropan	Rocinha (RS)	10YR 6/8	10YR 6/6	...	0,67	14,21	0,05	10	-
Podzol-RS	Ferropan	Rocinha (RS)	7,5YR 5/6	10YR 6/6	0,56	0,45	20,32	0,02	11	-
ROP-Silveiras	Fissuras do saprólito	Bom Jesus (RS)	...	7,5YR 6/6	...	0,12	8,00	0,02	5	Lp, Kt, Qt
SF-RS	Crosta em fissura	São Francisco de Paula (RS)	9YR 6/8	9YR 6/8	...	0,74	40,41	0,02	6	Qt
S-07RS	Camada abaixo de horizonte Cg	Rocinha (RS)	10YR 7/8	10YR 6/6	1,85	0,20	34,05	0,005	5	Qt
IIRCC/5MG	Ferropan	Agulhas Negras (MG)	7,5YR 5/8	7,5YR 6/8	...	3,37	14,14	0,24	0	Lp, Gb, Ct, Vt

(1)  $Fe_t$ : total,  $Fe_d$ : extraível em ditlonito-citrato-bicarbonato de sódio, e  $Fe_o$ : extraível em oxalato de amônio. (2) Qt: quartzo; Lp: lepidocrocita; Kt: caulinita; Gb: gibbsita; Ct: argilominerais com Al interlamelar; Vt: vermiculita.

Keague & Day, 1966, e McKeague et alii, 1971), sendo o óxido de ferro provavelmente ferrihidrita, além de Fe complexado (Schwertmann & Taylor, 1977, e Schwertmann<sup>(s)</sup>). Essas características contrastam com o baixo quociente  $Fe_0/Fe_d$  ( $< 0,05$ ), isto é, seu melhor índice de cristalinidade e a dominância de goethita nas acumulações de Fe dos Cambissolos aqui estudados; por sua vez, a baixa substituição em alumínio nas goethitas e a presença de lepidocrocita em algumas amostras, indicam um ambiente de formação condicionado por hidromorfismo (Schwertmann & Taylor, 1977, e Fitzpatrick & Schwertmann, 1982); indicam também que essas goethitas são formadas em condições ambientes distintas daquelas prevalentes na formação das goethitas dos horizontes B incipientes, as quais têm mais alta substituição em alumínio. Não se trata, portanto, de uma transferência de Gt, mas de uma neoformação. Essas diferenças entre os óxidos de ferro das acumulações localizadas e dos horizontes B incipientes, bem como dos horizontes B podzol, permitem formular a seguinte hipótese para a sua gênese:

O excesso de umidade e as baixas temperaturas nas áreas de ocorrência do Cambissolo Bruno favorecem a formação de horizontes turfosos; neste ambiente, os compostos orgânicos reduzem o Fe, que pode migrar lateralmente com o lençol freático suspenso, acompanhando a inclinação da vertente. Segundo Anderson et alii (1982), a formação do acúmulo de ferro se inicia onde há diferenças de textura no material que permitam oxidação e precipitação do ferro; a localização das acumulações de ferro mostra que isso ocorre na transição entre horizontes A e B, na interface de descontinuidades litológicas em horizontes B e C, no contato lítico e litóide e em fissuras do saprólito ou da rocha. A existência de ambiente redutor é confirmada pela presença de lepidocrocita, cuja formação se dá por oxidação de Fe II (Schwertmann & Taylor, 1977). Nas condições de hidromorfismo, o alumínio, sendo menos móvel do que o Fe II, não acompanha a migração do ferro e, assim, é pouco incorporado na estrutura da goethita neofornada nas acumulações de ferro. Os demais minerais presentes (quartzo e argilominerais) servem como superfície para a precipitação do ferro. A formação das acumulações de ferro por transferência lateral de Fe II explica a ausência de horizontes A2 nos Cambissolos (046RS e IIRCC/5MG). A ocorrência da amostra S-07 RS abaixo de um horizonte Cg argiloso indica que também há migração vertical de Fe, formando um horizonte descorado, equivalente a um A2 de cor. Considerando o elevado teor de Fe nos pans, caso houvesse unicamente migração vertical de Fe, deveria resultar em seu empobrecimento nos horizontes sobrejacentes; entretanto, não se observa diferença no teor de Fe entre horizontes B incipientes com e sem pan de ferro subjacente. As fontes de Fe para as acumulações localizadas são cambissolos com evidência de gleização e solos litólicos situados em posição topográfica mais elevada. A identificação e a caracterização mais específica dessas fontes de Fe, bem como da dinâmica desse elemento na paisagem, deverão ser analisadas com maior detalhe.

As acumulações de Fe nos Cambissolos são morfologicamente semelhantes aos horizontes plácicos; entretanto, estes, apesar da sua gênese não ser entendida, parecem não admitir a formação por deslocamento lateral de água (EUA, 1975), processo esse que identifica o "iropan", aqui traduzido como ferropan. A mineralogia dos óxidos de Fe de horizontes plácicos (Campbell & Schwertmann, 1984) de diversos locais (Grã-Bretanha, Bélgica, República Federal da Alemanha, Nova Zelândia) é qualitativamente similar às acumulações aqui apresentadas, destacando-se, porém, a maior proporção de Fh ( $Fe_0/Fe_d = 0,37$  a  $0,93$ ) e de C orgânico (2 a 14%). Essa similaridade indica que os horizontes plácicos

também se originam em condições hidromórficas por transferência lateral de Fe. Os ferropanes de Cambissolos Brunos podem representar uma variedade subtropical de horizonte plácico, onde a menor atividade e/ou estabilidade de complexos organometálicos favorece uma cristalização mais rápida dos óxidos de ferro à goethita.

Na descrição morfológica, a simbologia para designar esse tipo de formação é s, em cuja definição a composição considerada é de complexos organossesquioxídicos dispersíveis (EMBRAPA, 1983); em vista da mineralogia aqui constatada, sugere-se acrescentar a essa definição que a composição também pode ser de óxidos de Fe cristalinos (goethita e lepidocrocita).

## CONCLUSÕES

O mineral de ferro dominante em horizonte B incipiente de Cambissolos Brunos é a goethita, responsável pela coloração bruno-amarelada desses solos; pode ocorrer também alguma ferridrita; a substituição em Al nas goethitas é elevada. A mineralogia dos argilominerais oferece condições para a separação de classes de Cambissolos Brunos, enquanto o caráter goethítico se mostra obrigatório por definição.

Nas acumulações localizadas de óxidos de ferro (ferropanes e crostas), domina a goethita; sua formação é resultante de ambiente hidromórfico onde há migração lateral de Fe, que precipita por oxidação na forma de goethita com baixa substituição de Al e/ou como lepidocrocita. Os ferropanes em Cambissolos Brunos podem representar uma variedade subtropical de horizonte plácico, com menos C orgânico e óxidos de ferro mais bem cristalizados.

## LITERATURA CITADA

- ANDERSON, H. A.; BERROW, M. L.; FARMER, V. C.; HEPBURN, A.; RUSSELL, J. D.; WALKER, A. D. A reassessment of podzol formation processes. *J. Soil Sci., London*, 33:125-136, 1982.
- BRASIL. Departamento Nacional de Pesquisas Agropecuárias. Divisão de Pesquisa Pedológica. Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Rio Grande do Sul. Recife, 1973. 431p. (Boletim Técnico, 30)
- CAMPBELL, A. S. & SCHWERTMANN, U. Iron oxide mineralogy of placic horizons. *J. Soil Sci., London*, (em impressão), 1984.
- CURI, N. Relações genéticas e geomórficas em solos das Encostas Inferior e Superior do Nordeste, no Rio Grande do Sul. Tese de Mestrado. Porto Alegre, RS, Faculdade de Agronomia, UFRGS, 1975. 133f.
- DIVISÃO DE PEDOLOGIA E FERTILIDADE DO SOLO (DPFS). Ministério da Agricultura. Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Rio Grande do Sul. Primeira Etapa. Planalto Rio-Grandense. Pesquisa Agropecuária Brasileira. Rio de Janeiro, 2:71-209, 1967.
- EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Definição e notação de horizontes e camadas do solo. Rio de Janeiro, 1983. 34p. (Documentos SNLCS, 3)
- EUA. Soil Survey Staff. Soil taxonomy: a basic system for soil classification for making and interpreting soil surveys. Washington, D.C., 1975. 754p. (U.S. Dept. Agric. Handbook, 436)
- FITZPATRICK, R. W. & SCHWERTMANN, U. Al-substituted goethite - an indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. *Geoderma, Amsterdam*, 27:335-347, 1982.
- KÄMPF, N. Die Eisenoxidmineralogie einer Klimasequenz von Böden aus Eruptiva in Rio Grande do Sul, Brasilien. Tese de Doutorado. Freising-Weihenstephan, Technische Universität München, República Federal da Alemanha, 1981. 217f.

(s) SCHWERTMANN, U. Institut für Bodenkunde - T.U.M., República Federal da Alemanha. Comunicação pessoal, setembro de 1983.

- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5-M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. *Clays Clay Miner.*, Clarkson, 30:401-408, 1982.
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequence in Southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. *Geoderma*, Amsterdam, 29:27-39, 1983.
- 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.*, Ottawa, 46:13-22, 1966.
- McKEAGUE, J. A. ; BRYDON, J. E.; MILLES, N. M. Differentiation of forms of extractable iron and aluminum in soils. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.*, Madison, 35:33-38, 1971.
- MEHRA, O. P. & JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: NATIONAL CONFERENCE ON CLAYS AND CLAY MINERALS, 7., Washington, D.C., 1958, Proceedings. New York, Pergamon Press, 1960. p.317-327.
- NORRISH, K. & TAYLOR, R. M. The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites. *J. Soil Sci.*, London, 12: 294-306, 1961.
- PÖTTER, R. O. & KÄMPF, N. Argilo-minerais e óxidos de ferro em cambissolos e latossolos sob regime climático térmico údico no Rio Grande do Sul. *R. bras. Ci. Solo*, Campinas, 5:153-159, 1981.
- SCHULZE, D. G. The identification of iron oxides by differential X-ray diffraction and the influence of aluminum substitution on the structure of goethite. Tese de Doutorado. Freising-Weißenstephan, Technische Universität München, República Federal da Alemanha, 1982. 167f.
- SCHWERTMANN, U. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch photochemische Extraktion mit saurer Ammoniumoxalat-Lösung. *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde*, 105: 194-202, 1964.
- SCHWERTMANN, U. & LENTZE, W. Bodenfarbe und Eisenoxidform. *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde*, 115:209-214, 1966.
- 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. p.145-180.
- SCHWERTMANN, U.; SCHULZE, D. G.; MURAD, E. Identification of ferrihydrite in soils by dissolution kinetics, differential X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 46:869-875, 1982.
- VETTORI, L. Métodos de análise do solo. Ministério da Agricultura. Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo. Rio de Janeiro, 1969. 24p. (Boletim Técnico, 7)
- WALKLEY, A. & BLACK, I. A. An examination of the Degtjareff method for determination soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.*, Baltimore, 37:29-38, 1934.