

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO – UFES
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS – CCAE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA – PPGAG

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MARCEL SARCINELLI PIMENTA

Formação e evolução de lateritas ferruginosas em Tabuleiros Costeiros do
Grupo Barreiras

Alegre, ES

Fevereiro, 2023

Marcel Sarcinelli Pimenta

Geólogo

Formação e evolução de lateritas ferruginosas em Tabuleiros Costeiros do Grupo Barreiras

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Agronomia pela Universidade Federal do Espírito Santo.

Orientador:

Prof. Dr. Danilo de Lima Camêlo

Coorientador:

Dr. Luiz Aníbal da Silva Filho

Alegre, ES

Fevereiro, 2023

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

P644f Pimenta, Marcel Sarcinelli, 1996-
Formação e evolução de lateritas ferruginosas em Tabuleiros Costeiros do Grupo Barreiras / Marcel Sarcinelli Pimenta. - 2023.
85 f. : il.

Orientador: Danilo de Lima Camêlo.
Coorientador: Luiz Aníbal da Silva Filho.
Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias.

1. Ciência do solo. 2. Mineralogia do solo. 3. Geoquímica. I. Camêlo, Danilo de Lima. II. Silva Filho, Luiz Aníbal da. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias e Engenharias. IV. Título.

CDU: 63

Marcel Sarcinelli Pimenta

Formação e evolução de lateritas ferruginosas em Tabuleiros Costeiros do Grupo Barreiras

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito para a obtenção do título de Mestre em Agronomia.

Aprovado em: 09/02/2023.

Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Danilo de Lima Camêlo

Universidade Federal do Espírito Santo – Orientador



Prof. Dr. Diego Lang Burak

Universidade Federal do Espírito Santo – Membro interno



Prof. Dr. Clayton Ricardo Janoni

Universidade Federal do Espírito Santo – Membro externo



Prof. Dr. Marcelo Metri Corrêa

Universidade Federal do Agreste do Pernambuco – Membro externo

DEDICATÓRIA

À minha família, Gabriel, Georgete e Andrei,
por serem os maiores exemplos que eu poderia ter a seguir.

Aos meus avós, Sebastião e Antônio (*in memoriam*),
que não puderam estar presentes em mais uma das minhas conquistas acadêmicas, mas que
sempre torceram por elas.

À minha companheira, Ana Carolina,
por ter embarcado no meio desta jornada e continuado até o fim.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha família, meus pais Gabriel Pimenta e Georgete Sarcinelli Pimenta, e meu irmão Andrei Sarcinelli Pimenta. Ao longo de extensos oito anos da minha vida acadêmica até o momento, em cada percalço pude encontrar apoio em vocês. Esses pouco mais de dois anos do mestrado foram diferentes, mas no sentido bom da palavra: cada vez mais, vocês me deram todo suporte que eu necessitava. Não há palavras a serem redigidas neste texto que cheguem minimamente próximas ao valor que vocês têm na minha vida.

Reservo aqui, também, algumas poucas linhas, mas que são quantitativamente inversamente proporcionais à sua importância neste mestrado e na minha vida, para agradecer especialmente à minha namorada, Ana Carolina Porto Veronez. Você sabe muito bem o péssimo momento no qual eu me encontrava quando te conheci, e tudo mudou de uma forma inesperada a partir daquele momento. Muito obrigado por estar e ser comigo.

Agradeço à UFES e ao PPGAG, por proporcionarem a possibilidade de realizar este curso de mestrado e darem a infraestrutura necessária para o bom andamento do mesmo.

Ao Prof. Dr. Danilo de Lima Camêlo, meu orientador, pela amizade, pelos conselhos e ensinamentos, em especial quando as coisas pareciam sair do controle (e pelas reuniões em cafézinhos para tentar me acalmar).

Ao meu coorientador e grande amigo, Dr. Luiz Aníbal da Silva Filho, por todos os momentos de trabalho e lazer compartilhados nestes anos. Sua amizade foi fundamental para que eu conseguisse manter o equilíbrio nos momentos em que o caos começava a reinar.

Aos membros do Laboratório de Gênese e Mineralogia de Solos – LAGEM, principalmente o, hoje, doutorando Ramon Machado Loureiro. O suporte na realização da bateria experimental, a partilha de experiências e as confraternizações definitivamente ajudaram a reduzir o peso do mestrado.

Ao saudoso (mas isso não é um *in memoriam*) Gerson Moreira Barros, um grande parceiro que a pedologia me deu e que deixou sua marca no LAGEM no breve período que ficou conosco.

À FAPES, pela concessão de bolsa de mestrado (Edital 14/2019 – PROCAP 2020 ME).

A todos que contribuíram para que esta dissertação fosse realizada, muito obrigado.

EPÍGRAFE

“Tem, ao longo do mar, nalgumas partes, grandes barreiras, delas vermelhas, delas brancas.”

(Pero Vaz de Caminha)

Formação e evolução de lateritas ferruginosas em Tabuleiros Costeiros do Grupo Barreiras

Resumo: O Grupo Barreiras é uma cobertura sedimentar detrítica, siliciclástica, areno-argilosa, de cores variegadas, variável ferruginização e de matriz caulínica, que se estende pela costa brasileira, com registros no interior do continente, possuindo grande heterogeneidade ao longo de sua exposição, ora mais ferruginoso, ora menos. Diversas classes de solos são reconhecidas sobre o Grupo Barreiras; entre elas, os Plintossolos Pétricos, em escala local, no domínio de Tabuleiros Costeiros do Grupo Barreiras, com expressivas lateritas. O objetivo deste trabalho foi investigar lateritas de Plintossolos Pétricos do Grupo Barreiras nos Tabuleiros Costeiros, buscando entender os fatores e processos envolvidos em sua formação, estabilidade e, ou, degradação. Para isso, foram realizadas análises geoquímicas, a partir da fluorescência de raios-X e da extração seletiva de óxidos de Fe, mineralógicas, usando difração de raios-X para identificação da assembleia mineralógica e definição dos parâmetros cristalográficos, suscetibilidade magnética, e micromorfológicas, a partir da microscopia ótica e eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia por energia dispersiva. Os resultados mostram distinções evidentes entre as lateritas, resultantes de condições paleoambientais, geológicas e temporais locais específicas. As lateritas encontradas em perfis no sudeste foram formadas em condições mais secas, com maior contribuição do aporte vertical de ferro do material de origem mais ferruginoso, estando em estágio de menor degradação, e mais recentes. Por outro lado, aquelas do nordeste são de condições mais úmidas, sem grande aporte de ferro do material de origem, mas com evidências de aporte lateral detrítico de ferro de outros contextos geológicos que não o Barreiras, em estágio mais avançado de degradação, e mais antigos. Além disso, o processo predominante de acúmulo de ferro em todos os perfis é residual, mas com indicativos de contribuição de acumulação absoluta nos perfis do nordeste. O controle estrutural neotectônico parece ser um mecanismo que se relaciona à ocorrência e distribuição de Plintossolos Pétricos com camadas lateríticas contínuas ao longo dos Tabuleiros Costeiros do Grupo Barreiras.

Palavras-chave: Laterização; Ferralitização; Petroplintitas; Horizonte Litoplínico; Ferricretes; Neotectônica.

Formation and evolution of ferruginous laterites in Coastal Tablelands from the Barreiras Group

Abstract: The Barreiras Group is a detrital, siliciclastic, sandy-clayey sedimentary cover, with variegated colors, variably ferruginous and of kaolinitic matrix, which extends along the Brazilian coast, with records in the interior of the continent, having great heterogeneity throughout its exposure, sometimes more ferruginous, sometimes less. Several soil classes are recognized over the Barreiras Group; among them, Petric Plinthosols, on a local scale, in the Coastal Tablelands domain of the Barreiras Group, with expressive laterites. The objective of this research was to investigate laterites from Petric Plinthosols of the Barreiras Group in Coastal Tablelands, aiming understanding the factors and processes involved in their formation, stability and, or, degradation. To do so, geochemical analysis were carried out, using X-ray fluorescence and selective extraction of Fe oxides, mineralogical analysis, using X-ray diffractometry to identify the mineralogical assemblage and define crystallographic parameters, magnetic susceptibility, and micromorphological analysis, using optical microscopy associated with scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy. The results show clear distinctions between the laterites, resulting from specific local paleoenvironmental, geological and temporal conditions. Laterites found in profiles in the southeast were formed under drier conditions, having greater contribution of vertical iron input from more ferruginous source material, being in a lesser stage of degradation, and more recent. On the other hand, those in the northeast are from more humid conditions, without large contribution of iron from the source material, but having evidence of lateral detrital contribution of iron from geological contexts other than Barreiras, in a more advanced stage of degradation, and more old. Furthermore, the predominant process of iron accumulation in all profiles is residual, although having indications of absolute accumulation contribution in the northeast profiles. Neotectonic structural control seems to be a mechanism related to the occurrence and distribution of Petric Plinthosols with continuous lateritic layers along the Coastal Tablelands of the Barreiras Group.

Keywords: Laterization; Ferralitization; Petroplinthites; Litoplintic Horizon; Ferricretes; Neotectonics.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1. Contextualização Geral.....	15
1.2. Hipótese e Objetivos.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1. Lateritas.....	17
2.2. Grupo Barreiras.....	19
2.3. Tectônica Recente e sua Relação com o Grupo Barreiras.....	21
2.4. Solos do Grupo Barreiras e Plintossolos.....	22
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	24
3.1. Aquisição de Material Cartográfico e Seleção de Áreas Potenciais.....	24
3.2. Trabalhos de Campo.....	24
3.2. Análises Geoquímicas.....	27
3.3. Análises Mineralógicas.....	28
3.4. Análise Micromorfológica.....	30
4. RESULTADOS.....	31
4.1. Composição Química.....	31
4.1.1. Fluorescência de raios-X.....	31
4.1.2. Extrações seletivas de óxidos de Fe.....	33
4.2. Características Mineralógicas.....	34
4.2.1. Constituição mineral.....	34
4.2.2. Parametrização cristalográfica.....	41
4.2.3. Propriedades magnéticas.....	43
4.3. Micromorfologia e Microquímica.....	44
5. DISCUSSÃO.....	68
5.1. Características das Lateritas.....	68
5.2. Formação e Evolução das Lateritas.....	70
6. CONCLUSÃO.....	76
7. REFERÊNCIAS.....	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Afloramentos do Grupo Barreiras. a) Fotografia em detalhe, possibilitando observar cores variegadas e expressiva ferruginização; b) Fotografia em escala de afloramento, onde é possível observar as duas unidades características do Grupo Barreiras, separadas por marcante discordância erosiva (modificado de Nunes & Silva, 2011).	20
Figura 2 – Localização dos pontos de coleta dos perfis de solo.	25
Figura 3 – Amostras de lateritas coletadas nos horizontes indicados dos perfis de Plintossolos Pétricos expostos em domínios de Tabuleiros Costeiros do Grupo Barreiras.	26
Figura 4 – Lateritas em base de falésia na cidade de Marataízes/ES.	27
Figura 5 – Diagrama ternário das concentrações de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 nas amostras. a) Lateritas; b) horizontes do solo (modificado de Aleva, 1994).	33
Figura 6 – Difrátogramas das amostras de lateritas dos Plintossolos Pétricos Litoplínticos de Campos dos Goytacazes/RJ e Marataízes/ES.	35
Figura 7 – Difrátogramas das amostras de lateritas do Plintossolo Pétrico Concrecionário de Sapé/PB.	36
Figura 8 – Difrátogramas das amostras de lateritas do Plintossolo Pétrico Concrecionário de Cruz das Almas/BA.	37
Figura 9 – Difrátograma da amostra de laterita de base da falésia coletada no município de Marataízes/ES.	38
Figura 10 – Difrátogramas da fração areia dos perfis estudados.	39
Figura 11 – Difrátogramas da fração silte dos perfis estudados.	40
Figura 12 – Difrátogramas da fração argila dos perfis estudados.	41
Figura 13 – Fotomicrografias da laterita P1-F. (A) zona vermelha de nódulo de Fe (PPL); (B) zona amarela de matriz-S (PPL); (C) e (D) limite entre as duas zonas (PPL e LI); (E) preenchimento denso não laminado de argila pura (PPL); (F) revestimento microlaminado de argila pura (PPL); (G) nódulo de Fe nucleico (PPL); (H) córtex policíclico (LI).	46
Figura 14 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elementar obtido por EDS da zona de halo de alteração de P1-F.	47
Figura 15 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elementar obtido por EDS da zona de córtex de P1-F.	48
Figura 16 – Fotomicrografias da laterita P1-LMO. (A) e (B) zona xantizada paralela à porosidade em canal (PPL e LI); (C) e (D) cavidade esférica hidraulicamente ativa (PPL e LI); (E) e (F) hiporrevestimentos e preenchimentos densos não laminados de óxidos de Fe (PPL e XPL); (G) e (H) nódulos de Fe (PPL e LI).	50

Figura 17 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elementar obtido por EDS de nódulo de Fe e matriz-S de P1-LMO.	51
Figura 18 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elementar obtido por EDS da zona xantizada paralela à porosidade em canal de P1-LMO.	51
Figura 19 – Fotomicrografias da laterita P2-F. (A) e (B) fundo matricial caulínítico-oxídico do nódulo de Fe (PPL e LI); (C) e (D) hiporrevestimento e quase-revestimento de óxidos de Fe (PPL e LI); (E) e (F) nódulos de Fe nucleicos acrescidos por córtex goethítico microlaminado (PPL e LI).	53
Figura 20 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elementar obtido por EDS de núcleo de nódulo de Fe e córtex de acreção de P2-F.	54
Figura 21 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elementar obtido por EDS de córtex de acreção e núcleo de nódulo de Fe de P2-F.	54
Figura 22 – Fotomicrografias da laterita P2-LMO. (A) e (B) visadas generalizadas dos componentes de P2-LMO (PPL e XPL); (C) quartzo fraturado com preenchimento (XPL); (D) hiporrevestimentos de óxidos de Fe (PPL); (E) e (F) nódulos de Fe (PPL e XPL).	55
Figura 23 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elementar obtido por EDS de nódulo de Fe de P2-LMO.	57
Figura 24 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elementar obtido por EDS da matriz-S de P2-LMO.	57
Figura 25 – Fotomicrografias da laterita P3-Btc1. (A) e (B) nódulo de Fe e matriz-S, com quartzo de morfologias distintas (PPL e XPL); (C) preenchimento denso não laminado de argila pura na matriz-S; (D) revestimento laminado de argila pura na matriz-S; (E) e (F) preenchimento denso não laminado de argila pura no nódulo litorreliquial (PPL e XPL); (G) e (H) nódulos litorreliquiais de variada impregnação por óxidos de Fe (PPL e XPL); (I) e (J) hiporrevestimento de óxidos de Fe na parede de nódulo litorreliquial (PPL e XPL).	60
Figura 26 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elementar obtido por EDS de nódulo de Fe e matriz-S de P3-Btc1.	61
Figura 27 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elementar obtido por EDS de porosidade fissural com revestimento na matriz-S de P3-Btc1.	61
Figura 28 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elementar obtido por EDS de nódulo litorreliquial P3-Btc1.	62
Figura 29 – Fotomicrografias da laterita P4-Btc1. (A) magnetita de hábito maciço e octaédrico, de caráter opaco (PPL); (B) biotitas laminadas e amareladas, demarcadas em preto (PPL); (C) e (D) nódulo de Fe com grãos de quartzo distintos da matriz-S e manchas caulíníticas no fundo matricial do núcleo (PPL e LI); (E) e (F) halo de alteração do nódulo com preenchimento denso e revestimento não laminado de argila pura, e quartzo policristalino no núcleo do nódulo (PPL e XPL).	63

Figura 30 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elementar obtido por EDS de nódulo de Fe de P4-Btc1.	64
Figura 31 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elementar obtido por EDS de halo de alteração de nódulo de Fe e matriz-S de P4-Btc1.	65
Figura 32 – Fotomicrografias da laterita LBF. (A) e (B) visadas generalizadas dos componentes de LBF (PPL e LI); (C) e (D) hiporrevestimentos e preenchimentos densos não laminados de óxidos de Fe (PPL e LI); (E) e (F) quase-revestimentos de óxidos de Fe (PPL e LI).	66
Figura 33 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elementar obtido por EDS de preenchimentos fissurais de LBF.	67
Figura 34 – Canais de ascensão de Fe em falésia do Grupo Barreiras. a) Diferentes porções da falésia, onde é possível observar porção mais ferruginizada e relação entre a presença de canais de ascensão e a ocorrência de bancadas lateríticas, delimitados em vermelho à esquerda, e porção menos ferruginizada, à direita; b) fotografia aproximada dos canais de ascensão de Fe.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química, em porcentagem de óxidos, obtida a partir da fluorescência de raios-X (FRX) e perda por ignição (L.O.I.).	32
Tabela 2 – Conteúdos de Fe, em óxidos, extraídos na fração argila e em lateritas moídas por extrações sequenciais com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) e extração única com oxalato ácido de amônio (OAA).	34
Tabela 3 – Espaçamento-d (d_{hkl}) corrigido, dimensão média do cristal (DMC), razão Hm/(Hm+Gt), área superficial específica (ASE) e substituição isomórfica de Fe por Al (SI) em Gt e Hm.	42
Tabela 4 – Suscetibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) e dependente da frequência (χ_{DF}) em TFSA para cada horizonte e lateritas moídas dos solos estudados.	44

1. INTRODUÇÃO

1.1. Contextualização Geral

O Grupo Barreiras é uma cobertura sedimentar detrítica, siliciclástica, areno-argilosa, de cores variegadas, variável ferruginização e matriz caulínica, com idade miocênica a pleistocênica inferior (Suguio & Nogueira, 1999; Vilas Boas et al., 2001; Lima, 2002; Schobbenhaus & Brito Neves, 2003), que se estende pelo litoral brasileiro, do Norte até o estado do Rio de Janeiro, e no interior do continente.

Porções mais ferruginizadas do Grupo Barreiras são caracterizadas pela presença de crostas lateríticas endurecidas concrecionárias (Morais et al., 2006; Moura-Lima et al., 2010; Rossetti et al., 2012; Siqueira et al., 2014; Ramos, et al., 2020), geralmente de cores avermelhadas e enriquecidas em Fe, que se apresentam descontínuas ao longo do depósito sedimentar.

No domínio geomorfológico de Tabuleiros Costeiros do litoral brasileiro, há ocorrência em escala local, ausentes em representações cartográficas a partir de levantamentos pedológicos exploratórios, dada resolução de escala, de Plintossolos Pétricos, formados sobre o contexto geológico do Grupo Barreiras, com lateritas ferruginosas expressivas compondo o pedon.

As exposições de Plintossolos Pétricos com lateritas no domínio geomorfológico de Tabuleiros Costeiros do Grupo Barreiras foram identificadas nos municípios de Campos dos Goytacazes/RJ, Marataízes/ES, Cruz das Almas/BA e Sapé/PB.

Lateritas são materiais endurecidos, ou que endurecem quando expostos ao ar (Bárdossy & Aleva, 1990), próximos à superfície e de origem intempérica (Alexander & Cady, 1962; Maignien, 1966; McFarlane, 1983; Aleva, 1994). Widdowson (2007) utiliza o termo duricrust para se referir aos materiais geoquímicos endurecidos sedimentares ou pedogenéticos, formados na superfície terrestre por processos de enriquecimento supergênico resultante da dissolução e precipitação de minerais ao longo de repetidos ciclos de umedecimento e secagem controlados por oscilações do nível freático e, ou, movimentos fluviais.

Tardy (1992) considera lateritas como produto de intenso intemperismo, formadas por uma assembleia mineral que inclui bauxitas, ferricretes, crostas endurecidas de ferro ou alumínio, horizontes mosqueados, carapaças, couraças, plintitas, pisolitos ou materiais que abrigam os nódulos, sendo estendido para as formações ou horizontes que são partes dos solos ferralíticos vermelhos ou amarelos, solos ferruginosos tropicais e outras formações, tais como litomargas caulínicas, as quais são macias e não são capazes de endurecer, mas são comumente associadas à ferricretes endurecidos. Esta foi a definição adotada na presente pesquisa.

Lateritas constituem típicas feições paisagísticas tropicais mundialmente (Tardy, 1993) e os processos físico-químicos atuantes na sua gênese fazem parte da evolução do terreno (McFarlane, 1983; Vasconcelos et al., 1994). Ollier & Pain (1996) e Brown et al. (2003) destacam sua importância como condicionantes geomórficos de paisagens, tendo as mesmas elevada estabilidade físico-química em relação aos materiais adjacentes frente aos processos intempérico-erosivos.

Lateritas são, ainda, importantes materiais de origem para diferentes solos em distintas regiões bioclimáticas, por exemplo, Plintossolos Pétricos em regiões de Cerrado do Brasil Central (Kämpf & Curi, 2012)

Portanto, o estudo da pedogênese desses materiais possibilita a investigação de como as paisagens lateríticas, e seus solos associados, foram originadas. Sendo assim, a presente pesquisa está alicerçada na necessidade de ampliação do conhecimento quanto às propriedades geoquímicas, mineralógicas e micromorfológicas de Plintossolos Pétricos, sobretudo de seus horizontes petroplínticos (lateritas), em Tabuleiros Costeiros, originados a partir dos sedimentos do Grupo Barreiras, ao longo do litoral brasileiro.

1.2. Hipótese e Objetivos

A hipótese que norteia esta pesquisa é que as lateritas encontradas nos perfis de solos petroplínticos dos Tabuleiros Costeiros do Grupo Barreiras possuem morfologia, mineralogia, geoquímica e, portanto, processos de formação característicos.

Sendo assim, é possível estudar as variações genéticas existentes entre essas lateritas e as de outras regiões bioclimáticas brasileiras.

Para testar tal hipótese, esta pesquisa enfoca no seguinte objetivo geral:

1. Investigar lateritas de Plintossolos Pétricos do Grupo Barreiras nos Tabuleiros Costeiros, buscando entender os fatores e processos envolvidos em sua formação, estabilidade e, ou, degradação.

Para tal, os seguintes objetivos específicos são associados:

1. Caracterizar geoquímica, mineralógica e micromorfológicamente as lateritas dos Plintossolos Pétricos;
2. Identificar os processos e mecanismos responsáveis por controlar a formação, estabilidade e, ou, degradação das lateritas dos Plintossolos Pétricos;
3. Definir se esses materiais possuem relação genética com os Plintossolos Pétricos, tendo sua origem síncrona a esses solos, ou se foram formados anteriormente, sendo preservados nos solos por sua estabilidade físico-química;
4. Classificar os solos e, eventualmente, contribuir para o aprimoramento dos sistemas de classificação taxonômica de solos, brasileiro e, ou, mundial.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Lateritas

Ao início do século XIX, em 1807, Buchanan introduziu na literatura científica o termo “laterita” (Maignien, 1966; McFarlane, 1983; Aleva, 1994), caracterizando-o como materiais endurecidos, ou que endurecem quando expostos ao ar (Bárdossy & Aleva, 1990), próximos à superfície e de origem intempérica. Alexander & Cady (1962) consideraram lateritas como sendo materiais endurecidos ou capazes de endurecer quando expostos a períodos alternados de umedecimento e secagem. Pesquisadores ainda entendem que lateritas ocorrentes em regiões semiáridas e temperadas tem sua gênese atrelada à atuação de paleoclimas, com condições favoráveis à sua formação (Taylor et al., 1992; Cui et al., 2001).

A definição de laterita ainda é, após mais de dois séculos, um tanto quanto incerta, como bem observado por Augustin et al. (2013), sendo o centro de intensas discussões, dada sua grande diversidade em relação ao material de origem, e por estarem ligadas geneticamente a diversos processos, possuírem grande variabilidade morfológica, química e física e ocorrerem em uma vasta amplitude geográfica.

Widdowson (2007), ainda, utiliza o termo duricrust para se referir aos materiais geoquímicos endurecidos irreversivelmente de origem sedimentar ou pedogenética, formados na superfície terrestre por processos de enriquecimento supergênico resultante da dissolução e precipitação de minerais ao longo de repetidos ciclos de umedecimento e secagem controlados por oscilações do nível freático e, ou, movimentos fluviais.

Tardy (1992) desenvolveu uma definição mais abrangente, adotada na presente pesquisa, que considera lateritas como sendo produto de intenso intemperismo, formadas por uma assembleia mineral que inclui bauxitas, ferricretes, crostas endurecidas de ferro ou alumínio, horizontes mosqueados, carapaças, couraças, plintitas, pisolitos ou materiais que abrigam os nódulos, sendo estendido para as formações ou horizontes os quais são partes dos solos ferralíticos vermelhos ou amarelos, solos ferruginosos tropicais e outras formações, tais como litomargas caulínicas, as quais são macias e não são capazes de endurecer, mas são comumente associadas à ferricretes endurecidos.

A compreensão do processo de plintização, como exposto por Kämpf & Curi (2012), é necessária para o melhor entendimento da evolução genética das lateritas: quando acumulações localizadas de óxidos de Fe, como goethita e hematita, na forma de nódulos macios e mosqueados endurecem através de ciclos de umedecimento e secagem alternados, ocorre a formação da plintita; caso este material seja cimentado e endurecido irreversivelmente durante essa alternância de ciclos, pela impregnação dos nódulos ocasionada por novos aportes de Fe e cristalização dos óxidos, é formada a petroplintita. Esses materiais de óxidos de Fe endurecidos na forma de nódulos ou concreções se formam na zona de flutuação do lençol freático, refletindo a evolução do acúmulo relativo de óxidos de Fe segregados (van Breemen & Buurman, 2002).

Buscando entender o processo de laterização e a gênese dos materiais lateríticos, Ollier & Pain (1996) estipularam duas hipóteses para formação de lateritas: uma formação *in situ*, onde o Fe é incorporado a partir do liberado na intemperização do material de origem, com a cimentação ocorrendo com a impregnação da caulinita remanescente com os óxidos de Fe; ou uma formação na qual o intemperismo de porções mais elevadas da paisagem libera o Fe, que é transferido na forma reduzida por fluxos laterais subsuperficiais para porções mais baixas, onde é oxidado e precipitado na forma de óxidos de Fe. Schwertmann & Kämpf (1983) sugerem que o processo é iniciado com a formação de mosqueados, que evoluem para plintitas e, com o passar do tempo e dos diferentes ciclos de secamento e umedecimento, petroplintitas. Assim, quando são cimentadas pelo contínuo aporte de soluções ricas em Fe, formam couraças ferruginosas, ou laterita nodular cimentada, ou horizonte petroplíntico. Kämpf & Curi (2012) ainda atestam a rápida formação de plintita, sendo materiais de idade geológica mais recente, enquanto que lateritas requerem longos períodos de tempo (até mesmo milhões de anos), tendo sido formada em tempos geológicos pretéritos.

Lateritas constituem típicas feições paisagísticas tropicais, tanto brasileiras quanto mundiais (Tardy, 1993). Essas formações são parte integrante de paisagens e os processos físico-químicos atuantes na sua gênese fazem parte da evolução do terreno (McFarlane, 1983; Vasconcelos et al., 1994).

No Brasil, as lateritas ocorrem de forma generalizada nas diversas regiões bioclimáticas, sendo a questão da antiguidade dos solos e das superfícies nas quais elas se encontram objeto de estudo de diversos pesquisadores (van der Voort, 1950; Tardy et al., 1991; Nunes & Espindola, 1993; Tardy, 1993; Spier et al., 2006; Monteiro et al., 2014). Elas foram formadas em épocas geológicas passadas, tendo solos fósseis associados, sendo evidências de eventos paleoclimáticos (van der Voort, 1950), e sustentam antigas superfícies geomórficas, com sua estabilidade na paisagem ocorrendo devido à ação protetora das lateritas (Nunes & Espindola, 1993). Ollier & Pain (1996) e Brown et al. (2003) apontam, ainda, que lateritas são importantes condicionantes geomórficos de paisagens, dada sua elevada estabilidade físico-química em relação aos materiais adjacentes frente aos processos intempérico-erosivos.

A formação dos materiais lateríticos é intimamente ligada à atuação climática:

1. Tardy et al. (1991) observaram que a distribuição de lateritas e as variações mineralógicas destes materiais existentes na África, Brasil, Austrália e Índia refletem a evolução de paleoclimas ao longo dos últimos 150 milhões de anos;
2. Taylor et al. (1992) concluem que a formação de lateritas da região de Monaro, em Nova Gales do Sul, Austrália, ocorreu lentamente, em condições climáticas úmidas e amenas com tempo suficiente, e mínima erosão, para que o intemperismo atuasse, o que possibilitou a formação desse material, preservado por fluxos basálticos posteriores;
3. Beauvais & Roquin (1996) atestam, a partir de estudos petrológicos, geomorfológicos e geoquímicos de ferricretes da África Central, que os padrões petrológicos e a distribuição desses materiais lateríticos estão relacionados com feições geomórficas,

refletindo um controle a partir de variações hidroclimáticas, que governam os processos intempéricos e erosivos e a evolução da paisagem, superior ao controle litológico;

4. Beauvais (1999) realizou um estudo mineralógico e de balanço geoquímico em ferricretes da África Central, no qual observou que as diferentes fácies lateríticas resultam de distintos estágios do processo de intemperismo e erosão de acordo com as mudanças climáticas e, portanto, poderiam ser diferenciados a partir da estimativa da substituição isomórfica de Fe por Al em oxihidróxidos de Fe, responsável por formar diferentes fácies lateríticas em distintas posições do relevo;
5. Cui et al. (2001) apresentam evidências de que os índices de lixiviação de crostas ferruginosas nas regiões dos platôs Tibetano e de Yungui e nas colinas de Xianggui são indicativos de diferentes estágios de desenvolvimento desse material, dependentes das condições hidrológicas e climáticas, quente e úmida, sob a qual a superfície de aplainamento onde foram desenvolvidas esteve submetida ao longo do tempo;
6. Spier et al. (2006) sugerem que o intemperismo de paisagens antigas do Quadrilátero Ferrífero não é controlado por um estado estacionário das frentes intempéricas ao longo do tempo, mas por condições climáticas e geomorfológicas remanescentes de um passado remoto, com intenso intemperismo e baixas taxas de erosão, responsáveis pela abundância de ferro, manganês e alumínio na região;
7. Monteiro et al. (2014) concluem que as características texturais e o aumento progressivo de razões Th/U do saprólito para a superfície indicam que as cangas lateríticas do Quadrilátero Ferrífero são formadas por numerosos eventos de dissolução-reprecipitação de oxihidróxidos de ferro.

Os ambientes tropicais recentes, como observado por Beauvais & Tardy (1991), Tardy (1993), Tardy & Roquin (1998), Horbe & Costa (1999), Rocha et al. (2021), Pereira et al. (2022), entre outros, são favoráveis à destruição dos materiais lateríticos, quando estes são expostos a condições mais úmidas alternadas a períodos secos, o que permite, no primeiro caso, a sustentação de vegetações florestais, que criam condições redutoras de Fe, e a ação de ácidos orgânicos complexantes, no segundo caso, associado a uma alternância para cobertura vegetal mais escassa, catalisando os processos erosivos. Dessa forma, Kämpf & Curi (2012) destacam a importância das lateritas como material de origem para diferentes solos em distintas regiões bioclimáticas (e.g. a formação de Plintossolos Pétricos em regiões de Cerrado do Brasil Central).

2.2. Grupo Barreiras

No início do século XX, Branner (1902) utilizou pela primeira vez a terminologia Barreiras, apenas de caráter morfológico, para identificar camadas sedimentares expostas em tabuleiros da costa atlântica no Nordeste do Brasil. Foi o trabalho de Moraes Rêgo (1930), o responsável por dar uma conotação estratigráfica para esses sedimentos, classificando-os como Série

Barreiras, dada sua correlação com sedimentos terciários da Amazônia. Com o avanço das investigações nesses sedimentos, sua classificação estratigráfica foi sendo elevada, passando a ser considerado Formação Barreiras, por Oliveira & Ramos (1956), até chegar à categoria de grupo, o Grupo Barreiras (Bigarella & Andrade, 1964; Campos & Silva, 1965; entre outros).

O Grupo Barreiras consiste em uma cobertura sedimentar detrítica, siliciclástica, arenosa-argilosa, pouco consolidada, mal selecionada, no qual predominam grãos angulosos, de cores variegadas, variáveis intensidades de ferruginização ao longo de sua extensão e matriz caulínica, com idade miocênica a pleistocênica inferior (Mabesoone et al., 1972; Bigarella, 1975; Suguio & Nogueira, 1999; Vilas Boas et al., 2001; Lima, 2002; Schobbenhaus & Brito Neves, 2003), ocorrendo na costa brasileira da região Norte até o estado do Rio de Janeiro, e no interior do continente.

Dada sua extensão, com mais de 4.000 km de exposição, às vezes descontínua e com variações locais e, ou, regionais, diversas são as nomenclaturas adotadas para suas unidades constituintes, o que leva a uma grande variabilidade faciológica encontrada na literatura científica (Bigarella & Andrade, 1964; Campos & Silva, 1965; Mabesoone et al., 1972; Amador & Dias, 1978). Contudo, o mais aceito é que o Grupo Barreiras seja dividido em duas unidades distintas, separadas por marcantes discordâncias erosivas (Figura 1) (Bigarella & Andrade, 1964; Bigarella, 1975; Lima, 2002; Fortunato, 2004).

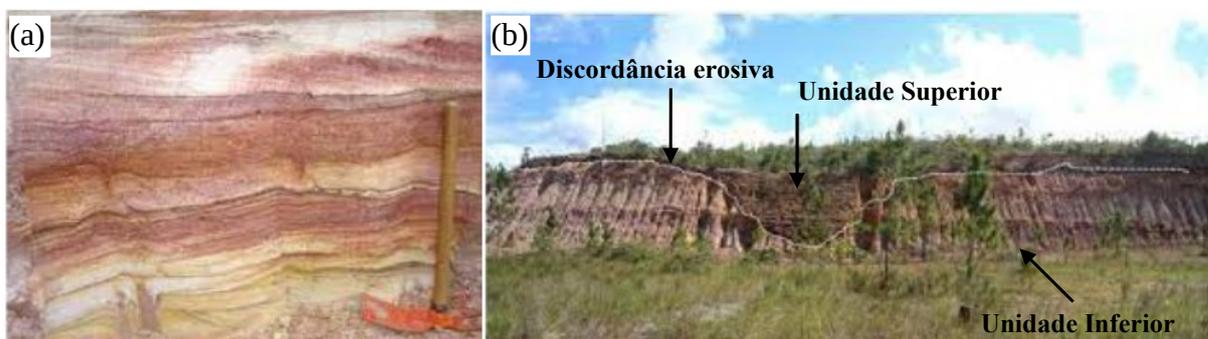


Figura 1 – Afloramentos do Grupo Barreiras. a) Fotografia em detalhe, possibilitando observar cores variegadas e expressiva ferruginização; b) Fotografia em escala de afloramento, onde é possível observar as duas unidades características do Grupo Barreiras (Unidade Inferior e Superior), separadas por marcante discordância erosiva (modificado de Nunes & Silva, 2011).

A origem desse depósito também é motivo de discussão no meio científico:

1. Lamego (1945) atesta origem continental para os sedimentos do grupo, ausente de fósseis;
2. Mabesoone et al. (1972) identificam origem fluvial e uma combinação de corrida de lama e rios na deposição desses sedimentos;

3. Amador & Dias (1978) sugerem que um sistema de rios anastomosados deu origem a esse grupo;
4. Ghignone (1979) indica origem a partir de um lençol terrígeno formado por cones aluviais coalescentes;
5. Medeiros & Ponte (1981) reportam um complexo de sistemas aluviais e fluviais na deposição desses sedimentos;
6. Rossetti (2001) identifica influência estuarina na formação desse grupo;
7. Lima (2002) considera que sistemas fluviais influenciaram na origem do depósito, mas não foram os principais agentes de sua formação;
8. Araí (2006) relata evidências de influência marinha na origem desses sedimentos.

De acordo com Amador & Dias (1978), a formação do Grupo Barreiras se deu na Superfície de Erosão Pediplano Pd2 (Bigarella & Andrade, 1964), ou na Superfície Sul-Americana (King, 1956). A diferença entre tais superfícies de aplainamento é genética: de acordo com Bigarella & Andrade (1964), sua origem teria sido controlada por mudanças climáticas cíclicas, enquanto King (1956) assinala uma origem tectônica.

A intensa ferruginização presente em porções do Grupo Barreiras é caracterizada, ainda, pela ocorrência de crostas lateríticas endurecidas concrecionárias (Morais et al., 2006; Moura-Lima et al., 2010; Rossetti et al., 2012; Siqueira et al., 2014; Ramos, et al., 2020), usualmente avermelhadas e enriquecidas em Fe, que se apresentam descontínuas ao longo das exposições dos afloramentos do depósito sedimentar.

2.3. Tectônica Recente e sua Relação com o Grupo Barreiras

Em meados do século XX, o geólogo soviético Obruchev utilizou pela primeira vez o termo “neotectônica” (Saadi, 1993), definindo-o como os movimentos da crosta que ocorreram durante o Mioceno-Plioceno até o Quaternário, de grande relevância na morfogênese recente, condicionando a configuração de paisagens.

Ao longo do tempo, esta terminologia foi ampliada, sendo utilizados termos como “tectônica ativa”, “tectônica ressurgente” e “tectônica recente”, tendo sua abordagem atualizada, passando a considerar movimentos neotectônicos aqueles movimentos ou deformações na crosta, rúpteis ou dúcteis, horizontais ou verticais, ocorridos no passado geológico recente e que podem estar em progresso atualmente, relacionados ao regime tectônico corrente e que podem ou não reativar estruturas antigas (Hasui & Costa, 1996).

Hasui & Costa (1996) consideram, ainda, a tectônica recente no Brasil como aquela relacionada à deriva da placa Sul-Americana, excluindo manifestações distensivas associadas ao processo de abertura do Atlântico Sul, findado no Mioceno Médio, idade esta coincidente com o limite inferior (início) da tectônica recente brasileira, o fim das manifestações magmáticas na costa brasileira e o início da sedimentação do Grupo Barreiras.

Saadi (1993) compartimenta os estágios de atividade tectônica recente no Brasil em três pulsos distintos: o primeiro, ocorrido entre o Eoceno-Oligoceno, marca o início das atividades neotectônicas, com a instalação do Sistema de Riftes da Serra do Mar e das bacias do Quadrilátero Ferrífero e o início da Sedimentação Barreiras; o segundo, de idade pliocênica, teria formado o Rifte de São João del Rei, também soerguendo várias áreas e formando sistemas lacustres isolados; e o terceiro, e último, no Pleistoceno-Holoceno, teria emergido a maior parte do litoral brasileiro e formado um sistema de basculamento do Barreiras, além de soerguer de maneira generalizada a Plataforma Brasileira.

Compreender a atuação da tectônica recente na configuração paisagística de um local, ou uma região, é de fundamental importância para entender a dinâmica recente do relevo e da rede hidrográfica, e suas implicações na distribuição de materiais geo-pedológicos, como lateritas, em ambientes intraplaca, usualmente tectonicamente estáveis (Schobbenhaus & Brito Neves, 2003).

Vários trabalhos ressaltam as evidências de atividade tectônica recente refletindo na morfologia das exposições do Grupo Barreiras, atribuindo a grupos de falhamentos, o controle de macroformas de relevo (como dos Tabuleiros Costeiros e de redes de drenagem), e a deformações, a distribuição da sedimentação em bacias, sendo relatado a íntima relação entre atividade tectônica e formações lateríticas (Costa et al., 1996; Moura-Lima et al., 2010; Nunes & Silva, 2011; Rossetti et al., 2012).

2.4. Solos do Grupo Barreiras e Plintossolos

Vários são os solos desenvolvidos a partir dos sedimentos do Grupo Barreiras, como destacado no Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado do Espírito Santo (Embrapa, 1978), no Levantamento de Recursos Naturais do RADAMBRASIL (Brasil, 1983; Brasil, 1987) e na IV Reunião de Classificação, Correlação e Aplicação de Levantamentos de Solos (Embrapa, 1995), além de diversas outras investigações. Dentre os principais destacam-se os Latossolos, Argilossos, Planossolos, Plintossolos e Espodossolos, além de Gleissolos, Cambissolos e Neossolos, subordinadamente. De especial interesse para essa pesquisa são os Plintossolos, sobretudo os Pétricos.

Plintossolos são uma classe de solos formados em condições de restrição à percolação de água, com temporário encharcamento, o que leva à formação de um horizonte plíntico. Costumam ser quimicamente pobres e associados a ambientes com elevado grau de intemperismo, tendo mineralogia predominantemente caulínica e oxídica. Onde há grande alternância sazonal do nível freático, a plintização é um processo predominante na pedogênese, ocasionando a formação de Plintossolos e diversos outros solos com plintita (van Breemen & Buurman, 2002; Santos et al., 2018).

São encontrados diversos registros de Plintossolos desenvolvidos sobre o Grupo Barreiras ao longo de todo Brasil (Anjos et al. 1995; Heck et al., 1999; Duarte et al., 2000; Demattê et al.,

2012; Sousa, 2015; Rêgo et al., 2016; entre outros); ocorrem em regiões mais baixas de encostas, em bordas de tabuleiros e em regiões abaciadas do relevo.

Contudo, raros são aqueles que registram ocorrência de Plintossolos Pétricos no contexto geológico do Grupo Barreiras (Demattê et al., 2012; Sousa, 2015; Guerreiro et al., 2017; Ramos et al., 2020). Desde o início do século XXI, Melo et al. (2002) já indicavam que as propriedades químicas e cristalográficas detalhadas da caulinita e dos óxidos de ferro dos solos do Barreiras são pouco conhecidas, o que dificulta a compreensão de sua gênese.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Aquisição de Material Cartográfico e Seleção de Áreas Potenciais

A partir de mapas geológicos disponibilizados pela CPRM – Serviço Geológico do Brasil, e pedológicos disponibilizados pela Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, de imagens de satélite (Landsat e CBERS – Satélite Sino-Brasileiro de Recursos Terrestres) disponibilizados pelo INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, além de imagens do Google Earth, de cartas topográficas do IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, DSG – Diretoria de Serviço Geográfico do Exército, entre outros, e de imagens de radar (SRTM – Shuttle Radar Topographic Mission) e de sensoriamento remoto, foi realizada a análise cartográfica dos dados contidos nos produtos com a finalidade de identificar onde ocorrem as áreas potenciais de exposições dos Plintossolos Pétricos no contexto geomorfológico de Tabuleiros Costeiros do Grupo Barreiras.

3.2. Trabalhos de Campo

Os pontos de exposição de Plintossolos Pétricos com lateritas no domínio geomorfológico de Tabuleiros Costeiros do Grupo Barreiras são identificados na Figura 2. As coletas foram realizadas nos municípios de Campos dos Goytacazes/RJ (P1), Marataízes/ES (P2), Cruz das Almas/BA (P4) e Sapé/PB (P3). O relevo característico das áreas de amostragem é suave a suavemente ondulado, em cotas altimétricas em torno 30 m acima do nível do mar; os perfis estudados encontram-se em terço superior de encostas pouco íngremes.

O Grupo Barreiras ocorre em cotas de 20 a pouco mais de 200 m de altitude, no litoral (Jacomine, 1996). Alguns autores registram sua presença a altitudes mais elevadas, em porções interiores do continente, como é o caso de Moraes Neto & Alkmin (2001), reportando sua ocorrência entre 500 e 850 m no planalto da Borborema, e Ribeiro (2001), quando observou sua ocorrência a mais de 1.000 m em Vitória da Conquista/BA.

A amostragem na localidade de Campos dos Goytacazes/RJ ocorreu no verão de 2021, em novembro, numa única atividade de campo. Em Marataízes/ES, a amostragem ocorreu no mês seguinte, em dezembro de 2021, também numa única atividade de campo. Na localidade de Sapé/PB, a amostragem também ocorreu em atividade de campo única em dezembro de 2021. Em Cruz das Almas/BA, a amostragem ocorreu em janeiro de 2022, também numa única atividade de campo.

Para estudar as propriedades dos solos e das lateritas em campo, a metodologia para análise, descrição e coleta de solos, apresentada por Santos et al. (2015), foi adotada, visando o entendimento do comportamento da sequência de horizontes e dos materiais lateríticos presentes nos perfis. As amostras de lateritas (Figura 3), e as frações granulométricas do solo, foram trituradas e passadas em peneiras de diferentes malhas para realização das análises laboratoriais.

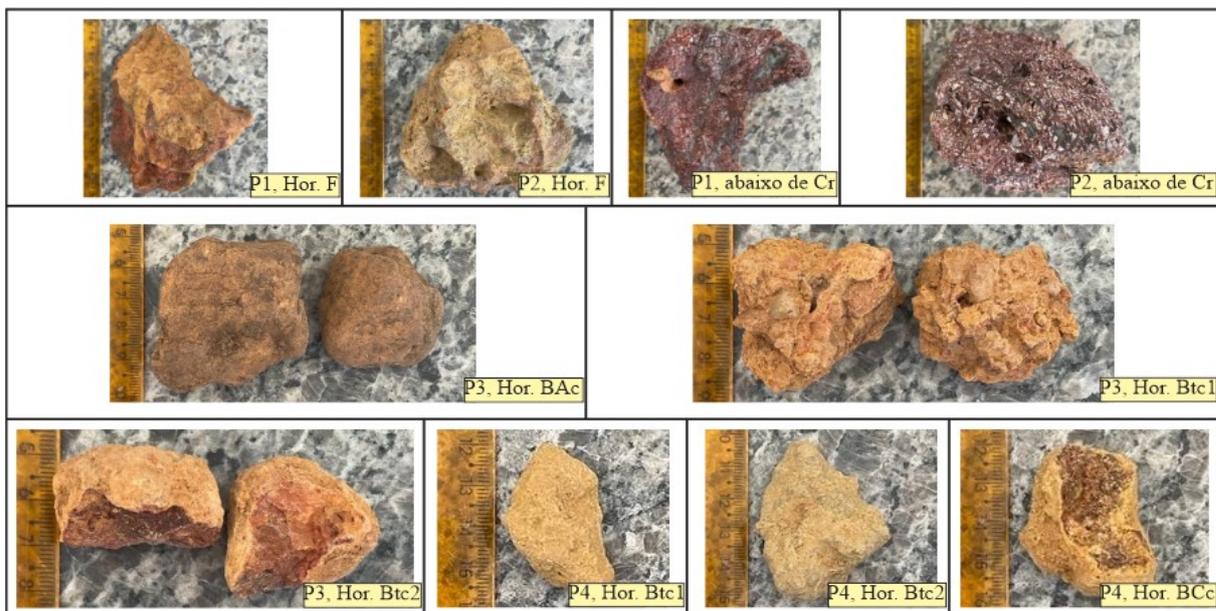


Figura 3 – Amostras de lateritas coletadas nos perfis de Plintossolos Pétricos desenvolvidos em domínios de Tabuleiros Costeiros do Grupo Barreiras.

Em campo foram reconhecidos quatro perfis de Plintossolos Pétricos, sendo dois Litoplínticos e dois Concrecionários, desenvolvidos nos Tabuleiros Costeiros do Grupo Barreiras. No Rio de Janeiro e no Espírito Santo foram coletadas amostras de lateritas e material de solo de Plintossolos Pétricos Litoplínticos, enquanto na Paraíba e na Bahia, Concrecionário. A identificação e classificação dos solos foi baseada em suas propriedades morfológicas e na presença de horizontes litoplínticos (“F”), para os perfis Litoplínticos, e concrecionários (sufixo “c”), para os Concrecionários, em posição diagnóstica, de acordo com o definido em Santos et al. (2018) para caracterização dessas classes de solo. Ainda, uma amostra de laterita de base de uma falésia no município de Marataízes/ES foi coletada (Figura 4).



Figura 4 – Lateritas em base de falésia na cidade de Marataízes/ES.

3.2. Análises Geoquímicas

O material de solo amostrado em horizontes foi seco ao ar, moído e peneirado (2 mm) para a obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA), que, juntamente de lateritas previamente trituradas e passadas em peneiras de 325 mesh, foram utilizadas para determinação da composição química, utilizando-se o método da fluorescência de raios-X (FRX).

Para tal, pastilhas prensadas foram preparadas utilizando-se 8 g de TFSA e lateritas moídas, ambas maceradas com uso de almofariz e pistilo de ágata e passadas em peneiras de 325 mesh, e homogeneizadas com 1,6 g de ácido bórico (H_3BO_3), que atua como material ligante das pastilhas. A prensa utilizada para preparo das pastilhas, bem como o moinho de panela utilizado para moagem das lateritas, encontra-se no Departamento de Geologia da Universidade Federal do Espírito Santo (DGEO/UFES).

O aparelho utilizado para quantificação elementar dos perfis foi um espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda, modelo S8 Tiger, da Bruker, com ânodo de ródio, potência máxima de 1 kW, tensão de 20-50 kV e corrente de 5-50 mA, localizado no Laboratório de Geoquímica do DGEO/UFES.

A estimativa de perda por ignição (L.O.I.) foi realizada usando forno Mufla SP-1200, da SP Labor, potência de 3,5 kW, tensão de 220 V e corrente de 28 A, com aquecimento das amostras de TFSA de todos os horizontes e das lateritas moídas em cadinhos de sílica a 1050 °C por uma hora (Kautz & Martin, 2007), nas dependências do Laboratório de Gênese e

Mineralogia de Solos (LAGEM) do Departamento de Agronomia (DA)/UFES. Previamente, cadinhos e amostras foram secos em estufa a 105 °C no período *overnight* (Yousefifard et al., 2012).

Ademais, em amostras de lateritas moídas e passadas em peneira de 325 mesh e da fração argila dos horizontes, foram conduzidas três extrações sucessivas com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) a 60 °C, para remoção das formas cristalinas e pobremente cristalinas de óxidos de Fe (Mehra & Jackson, 1960), e uma única extração com 0,2 mol.L⁻¹ de oxalato ácido de amônio (OAA) a pH 3,0, para remoção apenas das formas pobremente cristalinas (McKeague & Day, 1966). A concentração de Fe nos extratos foi determinada no Laboratório de Análises Químicas e Ambientais (LAQUAM) do DA/UFES, sendo utilizado um espectrômetro de absorção atômica SavantAA, da GBC Scientific Equipment.

3.3. Análises Mineralógicas

A difratometria de raios-X (DRX) exerce papel fundamental na análise dos minerais constituintes dos materiais lateríticos. As frações areia, silte e argila dos horizontes, e amostras de lateritas, moídas, trituradas e peneiradas (325 mesh), foram preparadas para análise por DRX. Este método permitiu identificar a assembleia mineral dos materiais a partir dos espaços d_{hkl} (Camêlo et al., 2017; Camêlo et al., 2018a; Silva Filho et al., 2019), sendo usado um aparelho RIGAKU MINIFLEX 600 com radiação $CuK\alpha$, operado a 40 kV e 15 mA, com irradiação variando de 4 a 70 ° 2 θ , velocidade de 1,2 ° 2 θ min⁻¹ e passo de 0,02 ° 2 θ s⁻¹. O aparelho está localizado no Laboratório de Engenharia Química 1 do Departamento de Engenharia Rural/UFES.

Os parâmetros cristalográficos – a saber: dimensão média do cristal (DMC), área superficial específica (ASE) e substituição isomórfica por metais (SI) – dos óxidos de ferro, especialmente hematita (Hm) e goethita (Gt), foram definidos por amostras concentradas dos óxidos, obtidas por dissolução seletiva dos materiais silicatados presentes nas lateritas com o uso de solução de NaOH 5 mol.L⁻¹ (Norrish & Taylor, 1961). Neste caso, o difratômetro opera com irradiação variando de 15 a 70 ° 2 θ , velocidade de 0,4 ° 2 θ min⁻¹ e passo de 0,02 ° 2 θ s⁻¹. Para obtenção de difratogramas com picos maiores e melhor resolução e sensibilidade, objetivando identificar componentes de baixa cristalinidade e presentes em menores quantidades, os concentrados foram triturados com o uso de almofariz de ágata e montados sem orientação em lâminas escavadas (método da montagem em pó) (Camêlo et al., 2017; Camêlo et al., 2018a; Silva Filho et al., 2019).

A relação Hm/(Hm + Gt), conforme Resende et al. (1987), foi estimada com base nas áreas dos reflexos d_{012} da Hm e d_{110} da Gt, utilizando a fórmula:

$$Hm/(Hm+Gt) = 4 \times A_{Hm012} / [4 \times (A_{Hm012} + A_{Gt110})] \quad (1),$$

em que A é a área dos referidos picos obtidos nos concentrados de óxidos de Fe.

A DMC foi calculada pela largura de meia altura dos picos de difração d_{104} , d_{110} e d_{012} da Hm e d_{110} e d_{111} da Gt (Camêlo et al., 2017; Silva Filho et al., 2019), com uso da equação de Scherrer, sendo a correção do erro instrumental realizada pela equação de ajuste de Melo et al. (2001) para ângulos de Bragg ($^{\circ}2\theta$) baixos e moderados.

A ASE da Hm e Gt foi estimada admitindo-se a forma de placas circulares para a Hm, com a forma geométrica do cilindro, a ASE foi calculada pela equação:

$$ASE_{Hm} = 2 \times (r + h) \times 10^3 / r \times h \times d \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)} \quad (2),$$

onde $r = DMC_{110} \times 0,71 / 2$, $h = DMC_{012} \times 0,59$ e $d = 5,26 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (Schwertmann & Kämpf, 1985; Camêlo et al., 2017).

Para a Gt, assumindo o formato de esfera, ou seja, isodimensional, a equação utilizada no cálculo foi:

$$ASE_{Gt} = (1049 / DMC_{100}) - 5 \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)} \quad (3),$$

em que $DMC_{100} = d_{110} \times 0,42 \text{ nm}$ (Schulze & Schwertmann, 1984; Schwertmann & Kämpf, 1985; Camêlo et al., 2017).

A partir da regressão entre o tamanho da cela unitária do mineral e o grau da SI, conforme a Lei de Vegard, é possível quantificar a ocorrência e a magnitude da SI de Fe por Al [$\text{Al} / (\text{Fe} + \text{Al})$, $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$] (Camêlo et al., 2017; Silva Filho et al., 2019). Então, para calcular a SI em Hm, a seguinte equação foi utilizada:

$$\text{Al (mol} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} = 31,09 - 6,17 \times a_0 \quad (4),$$

onde a dimensão a_0 da cela unitária da Hm é obtida a partir do pico de difração d_{110} por $a_0 = 2 \times d_{110}$ (Schwertmann et al., 1979; Camêlo et al., 2017; Silva Filho et al., 2019).

Para a Gt, a equação utilizada foi:

$$\text{Al (mol} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} = 17,30 - 5,72 \times c_0 \quad (5),$$

em que a dimensão c_0 da cela unitária da Gt é obtida a partir dos picos d_{110} e d_{111} por $c_0 = (1 / d_{111}^2 - 1 / d_{110}^2)^{-0,5}$ (Schulze, 1984; Camêlo et al., 2017; Silva Filho et al., 2019).

Como os principais óxidos de Fe ferrimagnéticos (magnetita e maghemita), encontrados em diversos materiais pedogenéticos, ocorrem em quantidades tão baixas que não são detectados por DRX, a determinação da suscetibilidade magnética volumétrica (κ , adimensional) das lateritas pode fornecer informações semiquantitativas sobre esses materiais (Silva et al., 2010; Silva Filho et al., 2019). Para tal, foi utilizado um sistema Bartington MS3 (Bartington Instruments LTD, Oxford, England) acoplado a um sensor MS2B, alocados no LAGEM, operando em baixa (κ_{BF}) (0,47 kHz) e alta (κ_{AF}) (4,70 kHz) frequências, sendo as medições realizadas em alíquotas de 10 cm^3 de TFSA previamente moídas e passadas em peneira de 60 mesh (Camêlo et al., 2018a; Silva Filho et al., 2019). A suscetibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) foi calculada a partir da suscetibilidade magnética volumétrica, pela equação:

$$\chi_{BF} = (10 \times \kappa_{BF}) / m \quad (6),$$

em que m é a massa da amostra.

O cálculo da suscetibilidade magnética dependente da frequência (χ_{DF} , %) foi realizado com uso da seguinte fórmula (Dearing, 1999; Camêlo et al., 2018a; Silva Filho et al., 2019):

$$\chi_{DF} = 100 \times [(\chi_{BF} - \chi_{AF}) / \chi_{BF}] \quad (7).$$

3.4. Análise Micromorfológica

Os materiais coletados foram laminados de acordo com metodologia de Cooper et al. (2017). Partes das amostras foram resinadas com uma mistura de resina poliéster “cristal”, diluída com monômero de estireno, mais catalisador e pigmento orgânico solúvel fluorescente; esse material foi, posteriormente, cortado e colado à quente em lâmina de vidro polida, sendo desbastado até atingir espessura de 30 μm . Essas lâminas foram devidamente descritas de acordo com Bullock et al. (1985).

Análises de microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS) foram realizadas em lâminas delgadas selecionadas, visando analisar com mais detalhes as diferenças morfológicas e químicas dos minerais e de feições pedológicas nas lateritas, dado que tal análise permite determinar a composição química de porções específicas previamente selecionadas por microscopia ótica. As lâminas delgadas foram revestidas com ouro para fornecer uma camada condutora e um melhor contraste entre seus constituintes. Essas análises foram realizadas no Departamento de Ciências Florestais e da Madeira (DCFM)/UFES.

4. RESULTADOS

4.1. Composição Química

4.1.1. Fluorescência de raios-X

Os resultados da composição química via FRX (Tabela 1) permitiram identificar enriquecimento em Fe_2O_3 nas lateritas (41,94%-47,53%, nos horizontes F, e 45,54%-48,20%, nos horizontes concrecionários) em relação aos materiais de solo dos demais horizontes (2,69%-14,67%). Abaixo dos horizontes Cr dos perfis Litoplínticos, uma camada laterítica está presente, discutida como laterita do material de origem (P1-LMO e P2-LMO, 41,35%-41,49% Fe_2O_3); também em relação a estas, nota-se enriquecimento em Fe nas lateritas P1-F e P2-F.

É possível observar, ainda, redução na concentração de SiO_2 e Al_2O_3 nas lateritas (30,00%-38,21% e 12,17%-26,50%, respectivamente) em relação ao material de solo dos demais horizontes (47,27%-64,72% e 30,11%-40,55%, respectivamente). Nos perfis Litoplínticos, observa-se uma tendência de redução na concentração de Al_2O_3 das lateritas P1-F e P2-F em relação àquelas abaixo de Cr, enquanto que, para a variação na concentração de SiO_2 entre um material laterítico e outro, não foi possível estabelecer um padrão.

As variações nos teores de TiO_2 e ZrO_2 (Tabela 1) apresentam o seguinte padrão: enquanto as lateritas apresentam teores mais baixos (0,43%-1,47% e 0,02%-0,07, respectivamente), os demais materiais de solo e a matriz dos horizontes concrecionários exibem certo incremento na concentração desses óxidos (1,16%-1,86% TiO_2 e 0,05%-0,27% ZrO_2). Os valores de TiO_2 , para os perfis Litoplínticos, apresentam aumento entre as lateritas P1-F e P2-F quando comparadas com as lateritas abaixo de Cr. Em relação ao ZrO_2 , as lateritas P1-F e P2-F são as únicas que apresentam concentração mensurável para este óxido, enquanto as abaixo de Cr não tiveram tal óxido quantificado.

Uma amostra demonstrando intenso processo de laterização (LBF), da base de uma exposição de falésia do Grupo Barreiras nas proximidades de P2, foi também caracterizada quimicamente. Esta foi a amostra com maior concentração de ferro (51,70%). Ademais, perdas em silício e alumínio, com concentrações baixas destes elementos (32,21% e 15,02%, respectivamente). A concentração de TiO_2 foi a semelhante aos demais materiais lateríticos (0,85%), apresentando teor de ZrO_2 próximo dos mais altos valores encontrados para as demais lateritas.

A análise da geoquímica de elementos maiores (SiO_2 , Fe_2O_3 e Al_2O_3) a partir de diagramas ternários (Figura 5) evidencia uma composição relativamente equivalente, o que permite caracterizar os materiais como sendo geoquimicamente similares entre si.

Tabela 1 – Composição química, em porcentagem de óxidos, obtida a partir da fluorescência de raios-X (FRX) e perda por ignição (L.O.I.).

Hor.	Prof. [cm]	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	CaO	ZrO ₂	L.O.I.
----- % -----									
<i>P1 – PLINTOSSOLO PÉTRICO Litoplíntico (Campos dos Goytacazes/RJ)</i>									
A	0-25	63,16	2,69	32,34	1,53			0,27	8,70
E	25-50	64,72	3,29	30,11	1,69			0,19	4,67
F	50-115	30,00	47,53	20,93	1,31	0,06	0,07	0,07	9,84
C	115-175	61,65	3,34	33,09	1,84			0,09	6,41
Cr	175-220	60,60	4,57	32,84	1,79	0,09		0,10	6,74
LMO	220+	33,10	41,49	24,33	0,99	0,09			9,23
<i>P2 – PLINTOSSOLO PÉTRICO Litoplíntico (Marataízes/ES)</i>									
E	0-10	54,99	4,35	38,86	1,48	0,09	0,15	0,08	7,98
B	10-30	52,62	5,61	39,80	1,86			0,10	6,56
F	30-105	35,65	41,94	20,81	1,47	0,06		0,07	8,97
C	105-170	56,69	3,45	38,46	1,23		0,09	0,08	7,71
Cr	170-220	58,95	2,74	36,93	1,16	0,08	0,07	0,07	6,14
LMO	220+	31,19	41,35	26,50	0,86	0,09			8,97
<i>P3 – PLINTOSSOLO PÉTRICO Concrecionário (Sapé/PB)</i>									
Ap	0-30	55,94	6,07	36,17	1,38	0,11	0,27	0,06	16,40
A	30-55	53,68	6,23	38,36	1,42	0,12	0,12	0,07	12,72
BAc	55-75	52,39	6,32	39,66	1,39	0,12		0,07	12,54
Btc1	75-95	47,27	14,67	36,18	1,62	0,10	0,12	0,05	12,19
Btc2	95+	49,26	8,48	40,55	1,52	0,08		0,05	11,94
BAc-L*	---	37,74	46,52	15,29	0,43			0,02	13,89
Btc1-L*	---	38,21	48,20	12,17	1,31	0,08		0,03	13,09
Btc2-L*	---	35,14	45,54	17,90	1,31	0,08		0,03	12,73
<i>P4 – PLINTOSSOLO PÉTRICO Concrecionário (Cruz das Almas/BA)</i>									
A	0-5	55,73	6,15	36,34	1,43	0,15	0,13	0,09	8,79
AB	5-20	55,27	6,14	36,61	1,58	0,19	0,15	0,09	8,40
BA	20-40	55,30	6,11	36,76	1,65	0,11		0,08	8,28
Btc1	40-75	52,06	9,23	37,04	1,53		0,09	0,06	7,75
Btc2	75-125	49,13	10,59	38,47	1,61	0,13		0,07	7,67
BCc	125-180	51,32	8,37	38,11	1,82	0,16	0,14	0,08	7,53
C	180-230	52,81	6,11	39,31	1,70			0,06	7,23
2C	230+	52,64	6,09	39,26	1,67	0,17	0,11	0,07	7,50
Btc1-L*	---	38,16	45,93	14,65	1,23			0,03	8,86
Btc2-L*	---	37,41	46,28	14,94	1,25	0,09		0,03	8,46
BCc-L*	---	37,54	45,80	15,22	1,34	0,08		0,02	8,49
<i>Laterita de base da falésia (Marataízes/ES)</i>									
LBF	---	32,21	51,70	15,02	0,85	0,09	0,06	0,06	8,58

Hor. = horizontes; Prof. = profundidade; * amostras lateríticas (L) dos respectivos horizontes concrecionários.

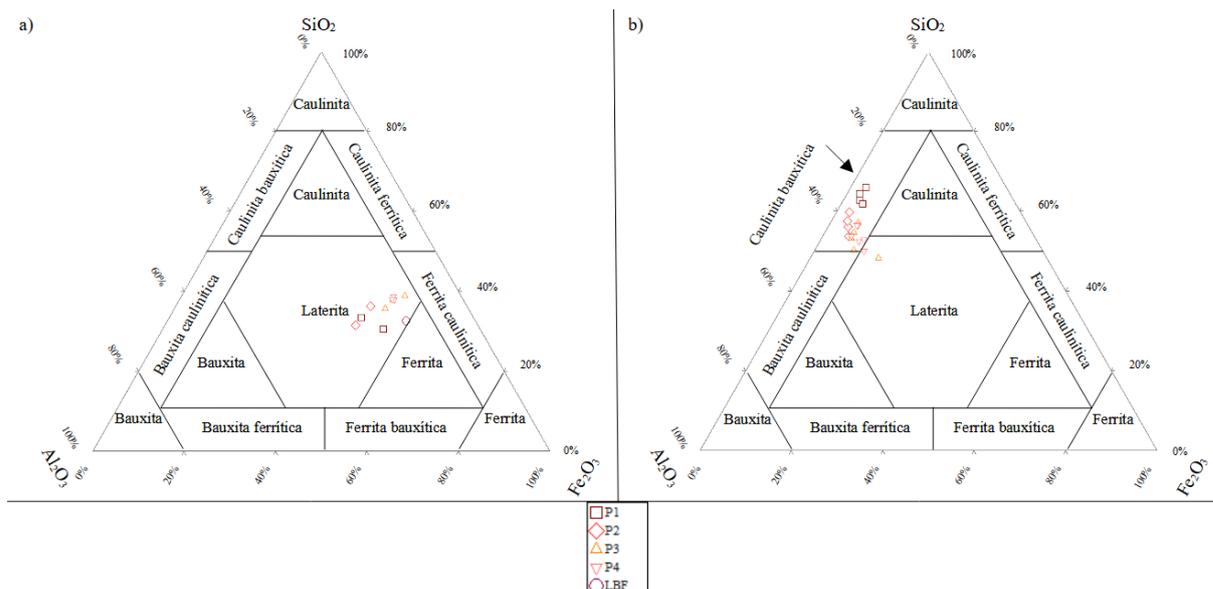


Figura 5 – Diagrama ternário das concentrações de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 nas amostras. a) Lateritas; b) horizontes do solo (modificado de Aleva, 1994).

4.1.2. Extrações seletivas de óxidos de Fe

Os solos apresentam teores variáveis de Fe_d em seus horizontes, excetuando-se os conteúdos observados nas lateritas, variando entre 16,3-39,5 g kg^{-1} , enquanto as lateritas possuem valores maiores, que variam entre 194,4-253,8 g kg^{-1} (Tabela 2). A laterita LBF foi aquela que apresentou o maior valor de Fe_d , sendo igual a 269,5 g kg^{-1} .

Os teores de Fe_o variam entre 0,1 e 6,7 g kg^{-1} , sendo usualmente maiores nas lateritas, onde chega a 6,7 g kg^{-1} , e nos horizontes superficiais, variando entre 1,5 e 5,1 g kg^{-1} (Tabela 2). O valor de Fe_o para LBF foi de 2,0 g kg^{-1} .

Consequência dos baixos valores de Fe_o , a relação Fe_o/Fe_d apresenta valores abaixo de 0,2, evidenciando a predominância de formas de alta cristalinidade dos óxidos de Fe (Tabela 2). As lateritas apresentam os menores valores, entre 0,003 e 0,030, enquanto os horizontes superficiais, e seus respectivos transicionais, apresentam os valores mais elevados, entre 0,055 e 0,191; o valor mais elevado para as lateritas (0,030) é encontrado em P3-BAc-L. Os demais horizontes apresentam valores variando entre 0,001 e 0,053.

Os valores observados na razão $\text{Fe}_d/\text{Fe}_{\text{FRX}}$ foram pouco variáveis, entre 0,44 e 0,54 (Tabela 2), indicando que em torno de metade da composição total de ferro nas lateritas é proveniente de óxidos de Fe pedogênicos de alta cristalinidade.

Tabela 2 – Conteúdos de Fe, em óxidos, extraídos na fração argila e em lateritas moídas por extrações sequenciais com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) e extração única com oxalato ácido de amônio (OAA).

Hor.	DCB	OAA	Fe _o /Fe _d	Fe _d /Fe _{FRX} **
	Fe ₂ O ₃			
----- g kg ⁻¹ -----				
<i>P1 – PLINTOSSOLO PÉTRICO Litoplíntico (Campos dos Goytacazes/RJ)</i>				
A	25,1	3,5	0,141	--
E	23,7	0,3	0,013	--
F	246,9	1,0	0,004	0,52
C	29,4	0,2	0,007	--
Cr	22,8	0,1	0,001	--
LMO	225,1	1,6	0,007	0,54
<i>P2 – PLINTOSSOLO PÉTRICO Litoplíntico (Marataízes/ES)</i>				
E	23,0	0,3	0,011	--
B	26,3	1,2	0,046	--
F	213,7	1,9	0,009	0,51
C	28,3	0,1	0,002	--
Cr	26,6	0,1	0,004	--
LMO	200,7	1,5	0,007	0,49
<i>P3 – PLINTOSSOLO PÉTRICO Concrecionário (Sapé/PB)</i>				
Ap	26,8	5,1	0,191	--
A	28,4	5,1	0,181	--
BAc	29,3	2,8	0,096	--
Btc1	30,6	1,2	0,038	--
Btc2	29,5	0,4	0,014	--
BAc-L*	221,9	6,7	0,030	0,48
Btc1-L*	253,8	3,1	0,012	0,53
Btc2-L*	212,8	1,6	0,003	0,47
<i>P4 – PLINTOSSOLO PÉTRICO Concrecionário (Cruz das Almas/BA)</i>				
A	27,9	1,5	0,055	--
AB	24,0	1,8	0,073	--
BA	23,1	1,5	0,066	--
Btc1	24,1	1,3	0,053	--
Btc2	30,0	0,6	0,018	--
BCc	28,6	0,3	0,009	--
C	29,3	0,2	0,006	--
2C	24,8	0,1	0,002	--
Btc1-L*	204,5	1,5	0,008	0,45
Btc2-L*	239,0	6,1	0,026	0,52
BCc-L*	202,8	1,7	0,008	0,44
<i>Laterita de base da falésia (Marataízes/ES)</i>				
LBF	269,5	2,0	0,007	0,52

Hor. = horizontes; * amostras lateríticas (L) dos respectivos horizontes concrecionários; ** análise realizada apenas nas lateritas, visto que nas demais amostras não há homogeneidade da granulometria do material utilizado (TFSA para FRX e argila para DCB).

4.2. Características Mineralógicas

4.2.1. Constituição mineral

A constituição mineralógica das lateritas é composta por hematita (Hm), goethita (Gt), quartzo (Qz), caulinita (K), micas (Mi) e gibbsita (Gb). Magnetita/maghemita (Mt/Mh) foram

identificadas apenas em P1, P2 e LBF, e pelo padrão de interferência em picos de hematita nas demais amostras, enquanto anatásio (An) foi exceção em P4. Todos os perfis apresentam expressivos picos indicativos de Qz, principalmente o referente aos planos 101, K (plano 001), Hm (planos 012, 104 e 110), Gt (planos 110 e 111) e Gb (planos 002 e 110).

Nos perfis Litoplínticos (Figura 6), as lateritas abaixo de Cr (P1-LMO e P2-LMO) apresentam picos indicativo de K mais intensos, além de apresentarem maior expressividade de picos indicativos de Mi e Hm, em relação às lateritas de P1-F e P2-F; as lateritas P1-F e P2-F apresentam maior expressividade de picos indicativos de Gt em relação às LMOs, mas, ainda assim, menos expressivos do que os que indicam a presença de Hm.

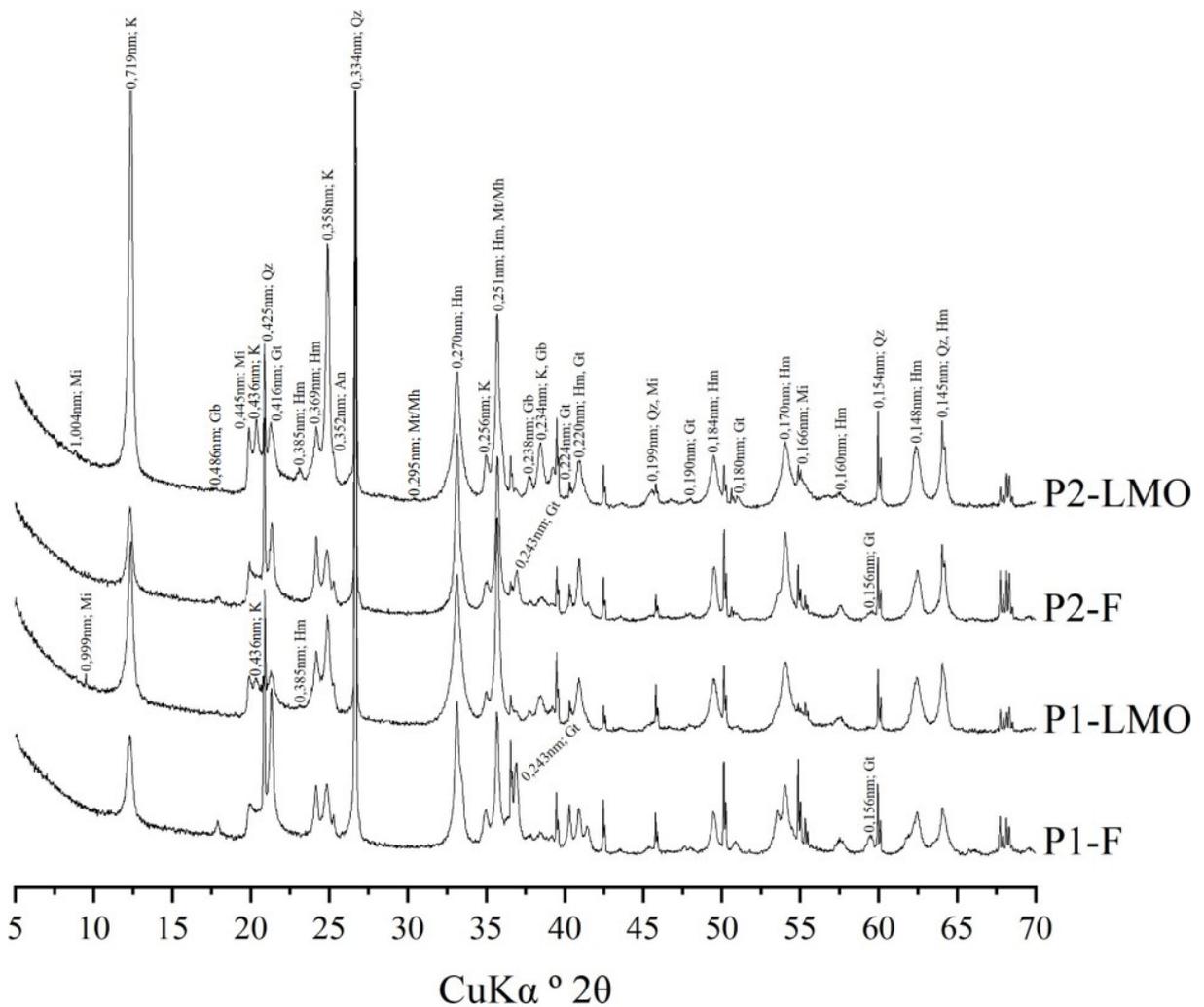


Figura 6 – Difractogramas das amostras de lateritas dos Plintossolos Pétricos Litoplínticos de Campos dos Goytacazes/RJ e Marataízes/ES.

Mi = mica; K = caulinita; Gb = gibbsita; Qz = quartzo; Gt = goethita; Hm = hematita; An = anatásio; Mt/Mh = magnetita/maghemita.

Os perfis Concrecionários (Figuras 7 e 8) apresentam lateritas com composição mineralógica semelhante entre si, sendo constituídas pelos minerais previamente citados, excetuando o fato de que o perfil P4 não apresenta picos indicativos de An. O P3 apresenta maior expressividade de picos indicativos de Mi, Gb e Hm quando comparado com os difratogramas das lateritas do P4. A intensidade dos picos indicativos de Hm, comparativamente àqueles dos perfis Litoplínticos, é menor.

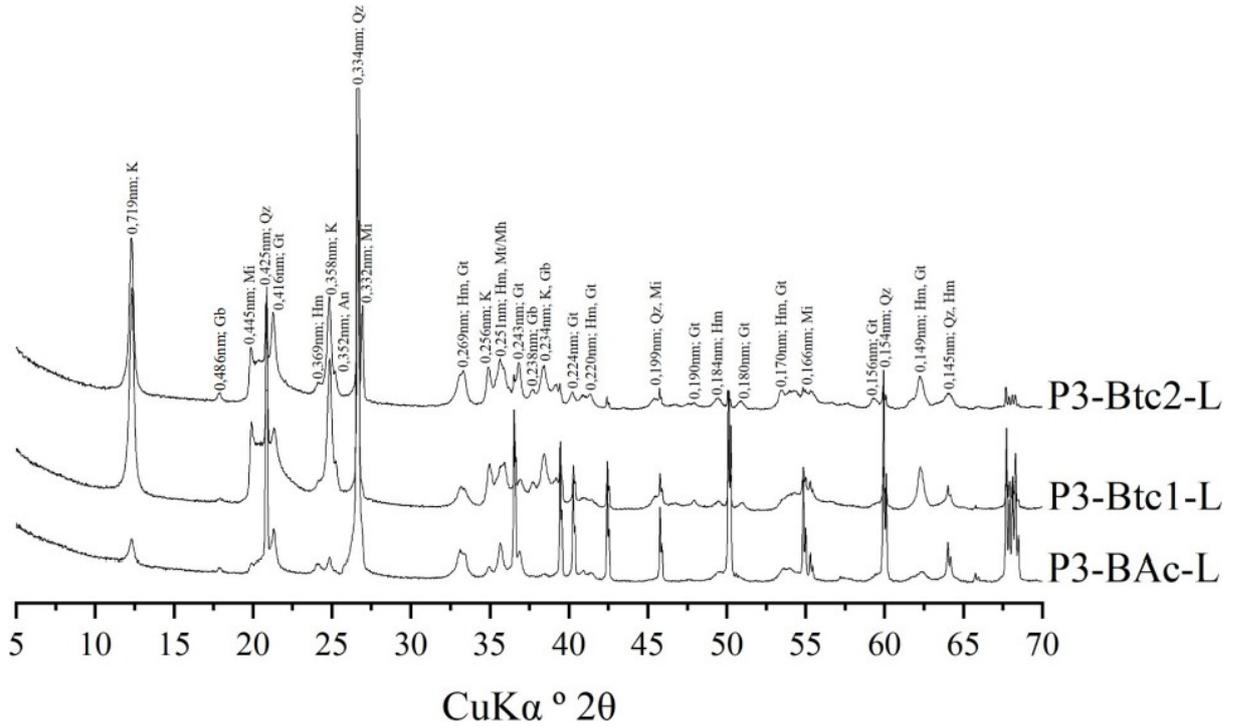


Figura 7 – Difratogramas das amostras de lateritas do Plintossolo Pétrico Concrecionário de Sapé/PB.

K = caulinita; Gb = gibbsita; Mi = mica; Qz = quartzo; Gt = goethita; Hm = hematita; An = anatásio.

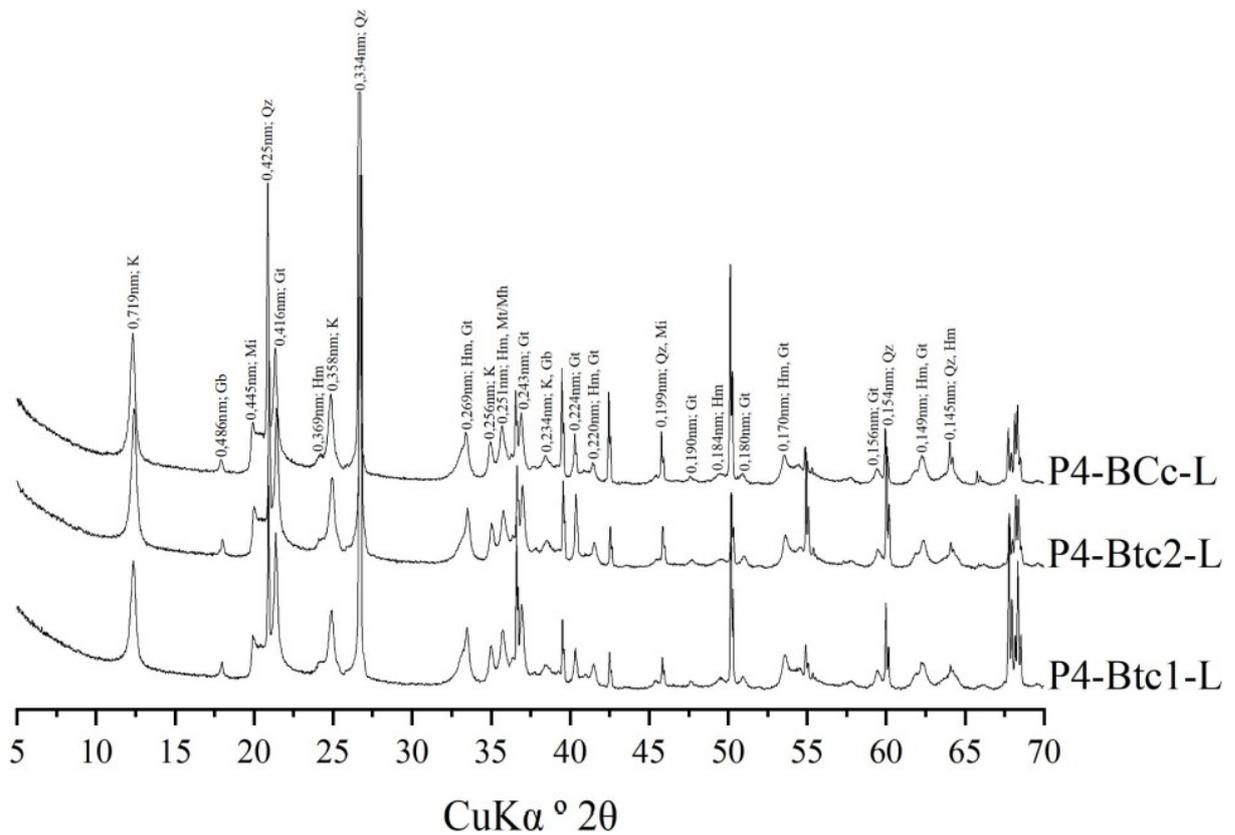


Figura 8 – Difractogramas das amostras de lateritas do Plintossolo Pétrico Concrecionário de Cruz das Almas/BA.

K = caulinita; Gb = gibbsita; Mi = mica; Qz = quartzo; Gt = goethita; Hm = hematita.

A caracterização mineralógica da laterita de base da falésia (LBF) (Figura 9) revelou uma assembleia mineral semelhante àquelas observadas nas lateritas de P1 e P2, sobretudo as amostras P1-F e P2-F.

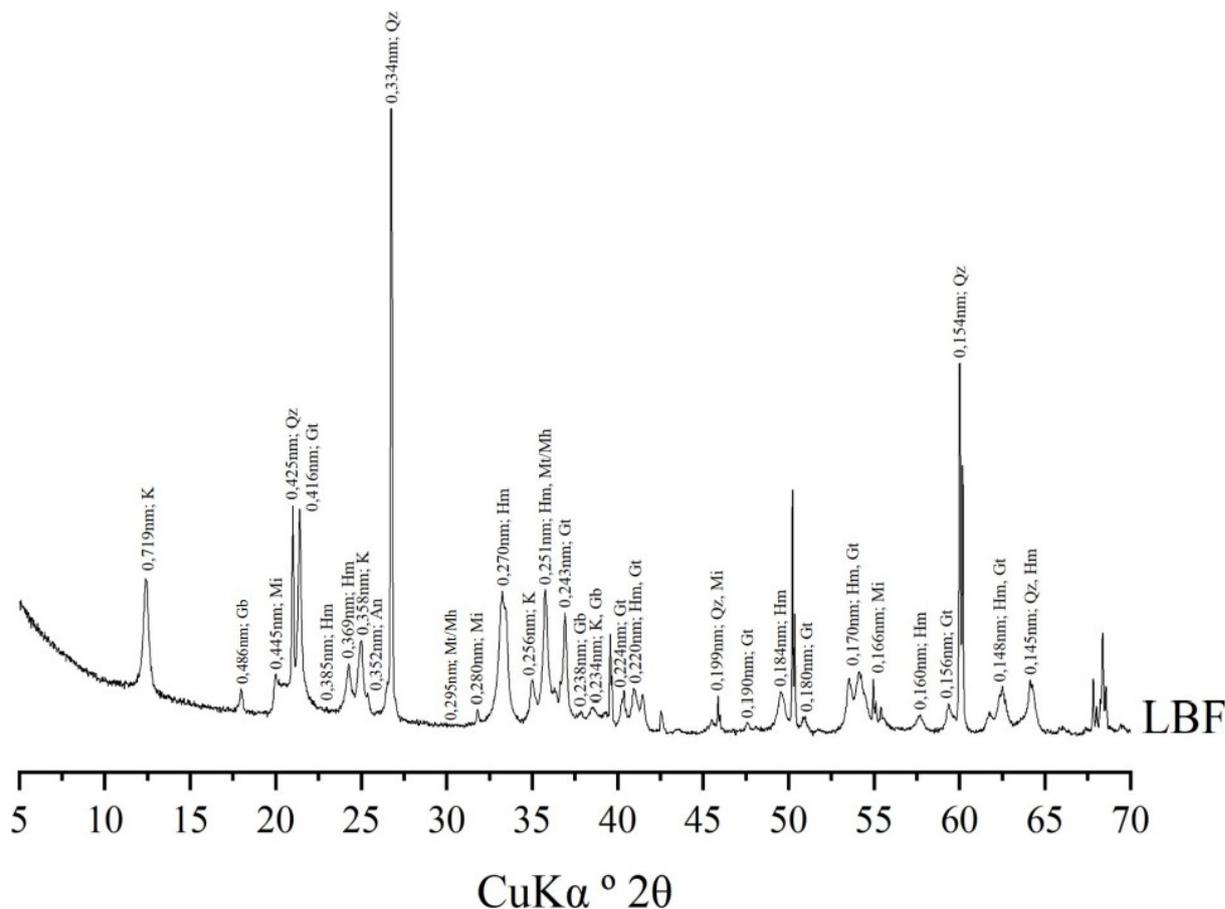


Figura 9 – Difratoograma da amostra de laterita de base da falésia coletada no município de Maratáizes/ES.

K = caulinita; Gb = gibbsita; Mi = mica; Qz = quartzo; Gt = goethita; Hm = hematita; An = anatásio; Mt/Mh = magnetita/maghemita.

Ademais, difratogramas das frações do solo dos horizontes que constituem os perfis revelam que sua composição mineralógica compreende, de forma geral, a mineralogia das lateritas, tendo as diferentes frações, assembleia mineral distinta.

A fração areia dos horizontes é constituída por minerais essencialmente primários (Qz e Mi), com raros picos indicativos de caulinita (P3-Ap e P3-Btc2) (Figura 10).

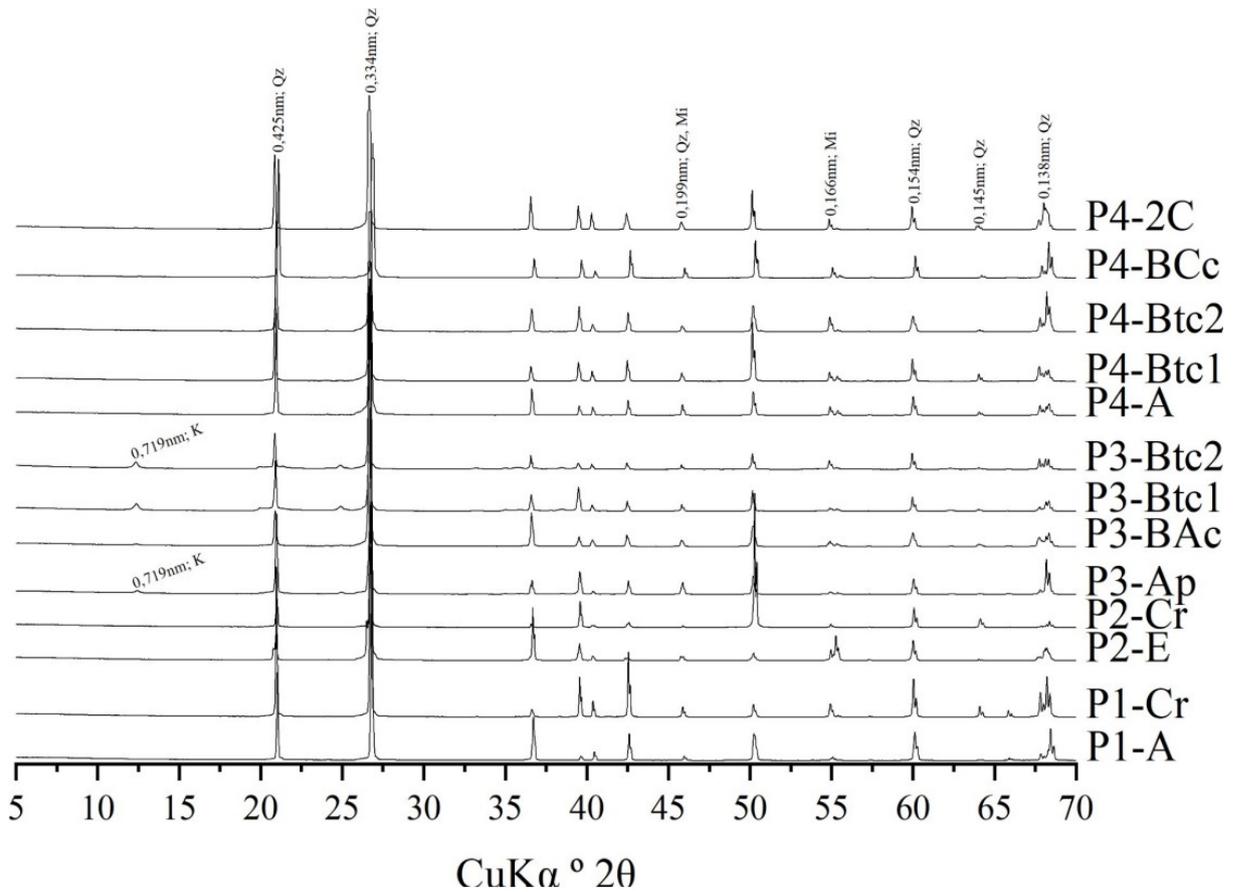


Figura 10 – Difratoogramas da fração areia dos perfis estudados.
 K = caulinita; Qz = quartzo; Mi = mica.

Com assembleia mineral mais diversificada, a fração silte (Figura 11) é constituída tanto por minerais primários (Qz, Mi e Fd) quanto por minerais pedogênicos (K, Gb, Gt, Hm e An). As espécies micáceas encontradas podem ser, também, pedogênicas; contudo, a sobreposição de picos de espécies primárias com espécies secundárias dificulta tal distinção.

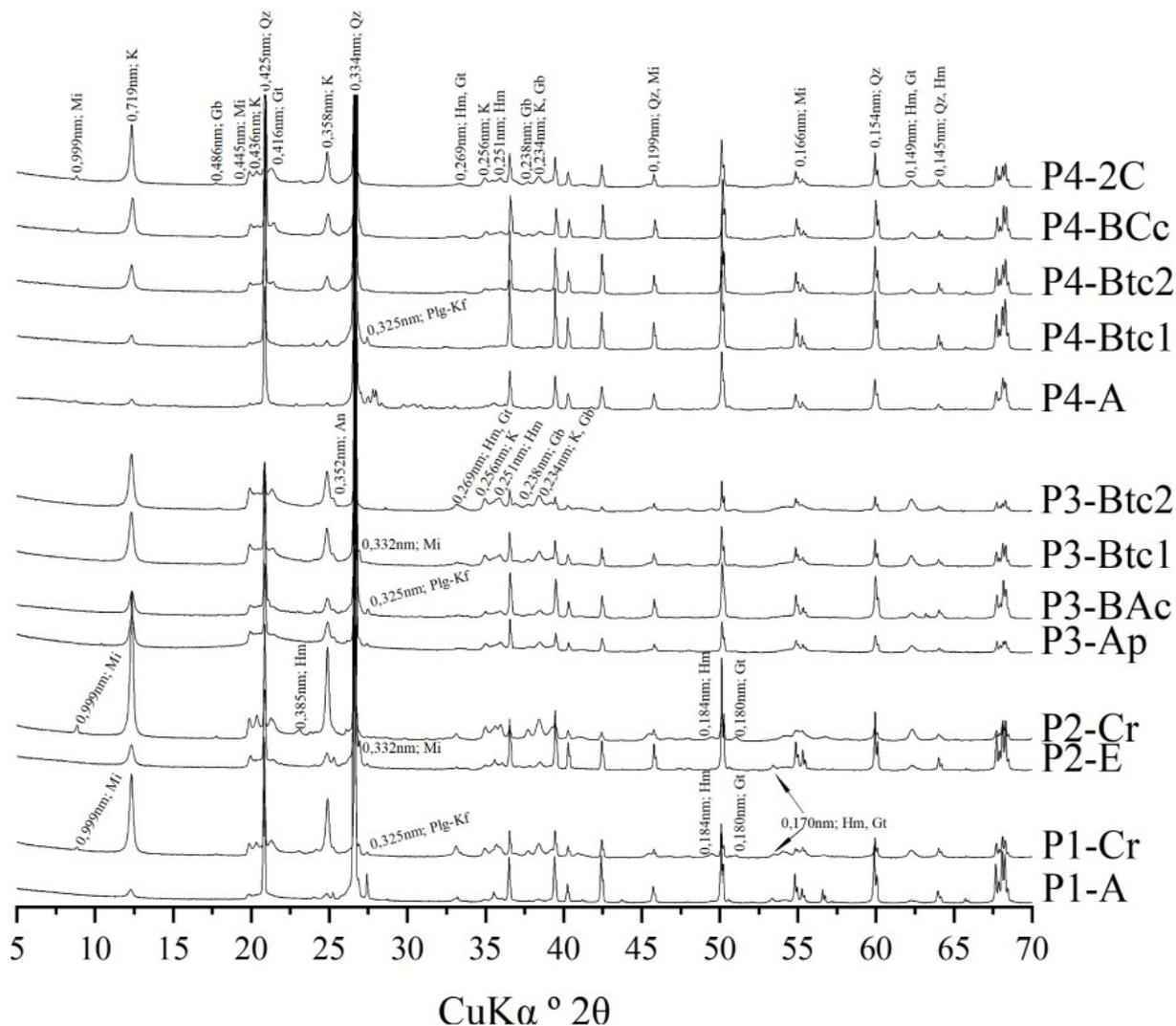


Figura 11 – Difratomogramas da fração silte dos perfis estudados.
 Mi = mica; K = caulinita; Gb = gibbsita; Qz = quartzo; Gt = goethita; Hm = hematita; An = anatásio; Plg-Kf = plagioclásio ou K-feldspato.

Os difratogramas da fração argila (Figura 12) revelam constituição mineralógica diversificada. Picos de minerais primários são raros (Mi e Fd), ausência de Qz, havendo predomínio das espécies pedogênicas (K, Gb, Gt, An, Hm e Mt/Mh). Nesse caso, as espécies micáceas não foram distinguidas por: 1) sobreposição de picos de espécies primárias com espécies secundárias; e 2) sobreposição de picos de espécies secundárias. Picos indicativos de Fd, essencialmente primários, podem estar relacionados à ocorrência de espécies alteradas e cominuídas pelo intemperismo desses minerais, mas que mantiveram, em certa extensão, sua estrutura cristalográfica original.

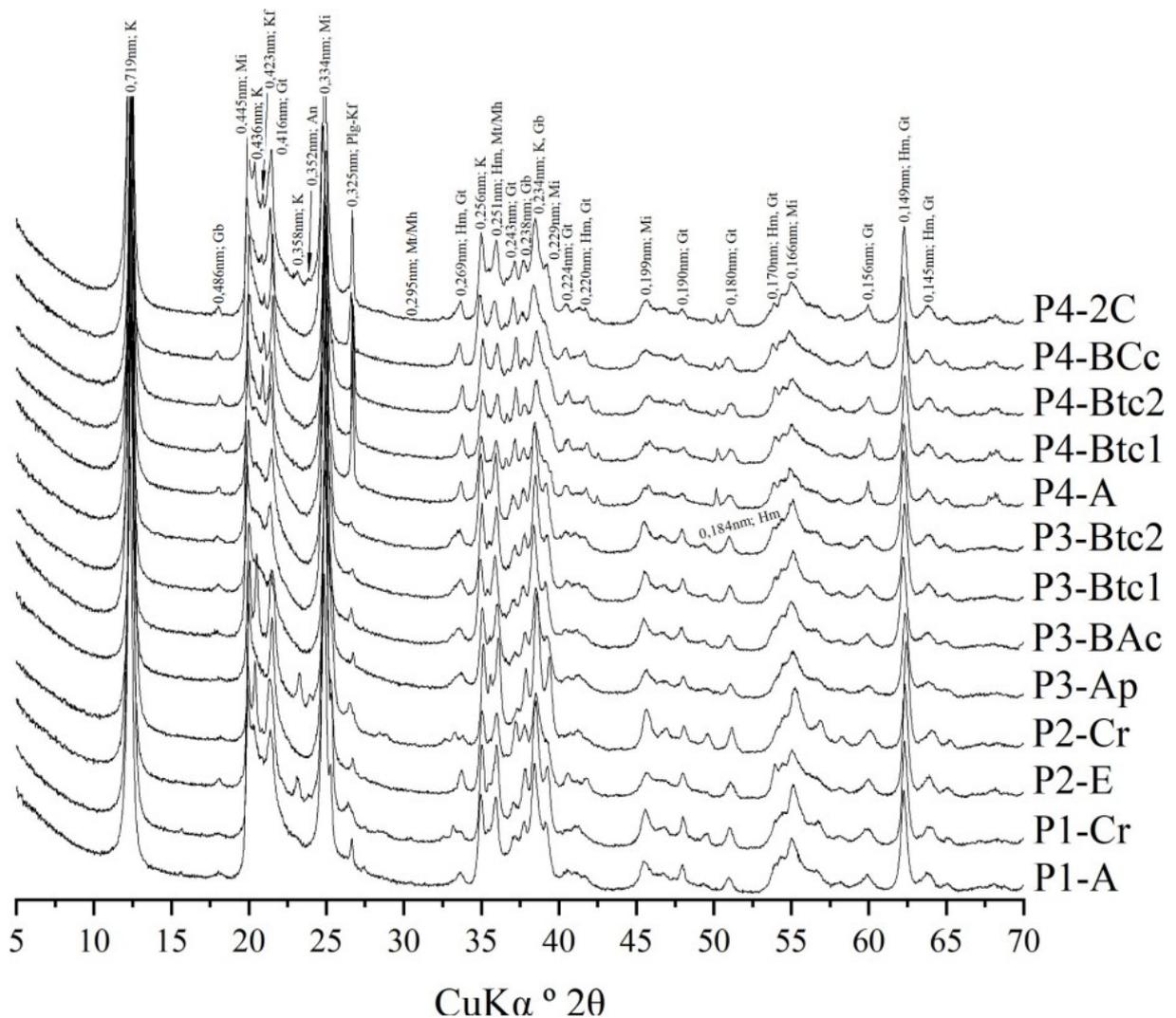


Figura 12 – Difratoigramas da fração argila dos perfis estudados.

K = caulinita; Gb = gibbsita; Mi = mica; Kf = K-feldspato; Gt = goethita; An = anatásio; Plg-Kf = plagioclásio ou K-feldspato; Mt/Mh = magnetita/maghemita.

4.2.2. Parametrização cristalográfica

Os valores da razão $Hm/(Hm+Gt)$ variaram de 0,19 a 0,89 (Tabela 3). Para os perfis Litoplínticos, a razão $Hm/(Hm+Gt)$ apresenta os valores mais altos: para P1, a laterita abaixo de Cr (LMO) possui valor de 0,80, enquanto a laterita (horizonte F), 0,50; para P2, 0,89 e 0,56, respectivamente (Tabela 3). Esses valores indicam que a hematita é o óxido de Fe predominante nestas amostras. Ainda, acordando com sua morfologia, com cores mais avermelhadas, as lateritas abaixo de Cr foram aquelas que apresentaram maiores valores de $Hm/(Hm+Gt)$.

Quando avaliados todos os horizontes de P1 e P2, percebe-se que os valores da razão $Hm/(Hm+Gt)$ são semelhantes entre si, possuindo médias próximas, $Hm/(Hm+Gt)_{P1md} = 0,55$ e $Hm/(Hm+Gt)_{P2md} = 0,52$, indicando que ambos os solos possuem a hematita como o óxido de Fe predominante.

Tabela 3 – Espaçamento-d (d_{hkl}) corrigido, dimensão média do cristal (DMC), razão Hm/(Hm+Gt), área superficial específica (ASE) e substituição isomórfica de Fe por Al (SI) em Gt e Hm.

Hor.	Espaçamento-d ⁽¹⁾					DMC					Relações DMC ⁽¹⁾		Hm/(Hm+Gt)		ASE		SI	
	Gt ₁₁₀	Gt ₁₁₁	Hm ₀₁₂	Hm ₁₀₄	Hm ₁₁₀	Gt ₁₁₀	Gt ₁₁₁	Hm ₀₁₂	Hm ₁₀₄	Hm ₁₁₀	A	B	Gt	Hm	Gt	Hm	Gt	Hm
nm																		
<i>P1 – PLINTOSSOLO PÉTRICO Litoplíntico (Campos dos Goytacazes/RJ)</i>																		
A	0,417	0,244	0,367	0,269	0,252	24,50	21,04	33,81	24,65	44,52	1,16	1,61	0,30	97,0	43,1	0,141	0,030	
F	0,417	0,244	0,368	0,270	0,252	46,50	144,90	38,42	22,25	60,98	0,32	1,94	0,56	48,7	34,3	0,127	0,023	
Cr	0,416	0,243	0,367	0,270	0,252	33,79	24,74	30,73	21,43	36,79	1,37	1,46	0,47	68,9	50,1	0,148	0,040	
LMO	0,417	0,244	0,368	0,271	0,252	33,68	83,41	34,26	28,09	49,04	0,40	1,75	0,89	69,1	40,7	0,107	0,036	
<i>P2 – PLINTOSSOLO PÉTRICO Litoplíntico (Marataízes/ES)</i>																		
E	0,416	0,242	0,367	0,270	0,252	30,10	24,06	27,91	19,15	50,94	1,25	2,23	0,31	78,0	44,1	0,219	0,022	
F	0,417	0,244	0,368	0,270	0,252	29,76	57,31	37,75	36,71	58,28	0,52	1,88	0,50	78,9	35,5	0,106	0,019	
Cr	0,415	0,242	0,367	0,270	0,252	30,85	20,48	28,03	27,89	52,93	1,51	2,30	0,45	76,0	43,2	0,198	0,044	
LMO	0,416	0,244	0,368	0,271	0,252	34,39	75,10	37,56	30,58	63,85	0,46	2,83	0,80	67,6	40,2	0,100	0,022	
<i>P3 – PLINTOSSOLO PÉTRICO Concrecionário (Sapê/PB)</i>																		
Ap	0,416	0,242	0,366	0,268	0,252	36,39	19,73	65,47	17,63	56,07	1,84	1,05	0,23	63,6	28,9	0,237	0,043	
BAC	0,416	0,242	0,366	0,270	0,251	41,21	26,12	78,40	20,13	97,30	1,58	1,51	0,25	55,6	19,2	0,258	0,076	
Btc1	0,416	0,243	0,367	0,269	0,251	58,01	27,82	157,90	181,94	216,70	2,09	1,67	0,32	38,1	9,0	0,221	0,091	
Btc2	0,415	0,242	0,366	0,269	0,252	64,04	27,49	68,92	182,00	60,94	2,33	1,08	0,34	34,0	26,9	0,229	0,051	
BAC-L	0,417	0,243	0,368	0,270	0,252	30,33	64,84	27,57	23,38	23,13	0,47	1,02	0,35	77,4	69,7	0,222	0,024	
Btc1-L	0,416	0,243	0,368	0,270	0,251	35,48	63,28	23,80	23,29	29,73	0,56	1,52	0,38	65,4	63,1	0,214	0,056	
Btc2-L	0,417	0,243	0,368	0,268	0,252	42,20	80,96	21,77	21,91	43,82	0,52	2,46	0,39	54,2	54,0	0,208	0,055	
<i>P4 – PLINTOSSOLO PÉTRICO Concrecionário (Cruz das Almas/BA)</i>																		
A	0,415	0,242	0,367	0,270	0,251	56,61	27,54	46,01	44,94	38,35	2,06	1,02	0,25	39,1	41,9	0,228	0,087	
Btc1	0,415	0,242	0,367	0,269	0,251	62,57	34,47	42,22	84,64	41,00	1,82	1,19	0,28	34,9	41,4	0,260	0,089	
Btc2	0,416	0,242	0,367	0,269	0,252	64,25	30,72	42,42	74,06	43,31	2,09	1,25	0,28	33,9	39,9	0,255	0,055	
BCC	0,416	0,242	0,367	0,270	0,252	51,14	25,80	41,74	45,98	41,02	1,98	1,20	0,29	43,8	41,5	0,275	0,052	
2C	0,416	0,243	0,366	0,269	0,252	36,99	23,46	37,57	24,23	36,52	1,58	1,19	0,27	62,5	46,5	0,222	0,055	
Btc1-L	0,417	0,243	0,368	0,268	0,252	48,68	70,52	23,64	22,20	27,63	0,69	1,43	0,19	46,3	66,0	0,189	0,009	
Btc2-L	0,417	0,243	0,368	0,268	0,252	48,68	65,02	23,85	23,85	24,21	0,75	1,24	0,20	46,3	71,3	0,188	0,009	
BCC-L	0,418	0,243	0,368	0,268	0,252	46,06	26,74	26,29	29,42	0,59	1,34	0,24	0,24	49,2	60,5	0,158	0,033	
<i>Laterita de base da falésia (Marataízes/ES)</i>																		
LBF	0,418	0,244	0,369	0,270	0,252	49,88	58,76	44,50	38,27	52,54	0,85	1,44	0,66	45,1	34,9	0,157	0,055	

Hor. = horizontes; ⁽¹⁾ razões calculadas pelos valores de DMC: $A = DMC_{Gt110}/DMC_{Gt111}$, $B = (DMC_{Hm110} \times 0,72)/(DMC_{Hm012} \times 0,59)$ (Camêlo et al., 2017).

Os perfis Concrecionários apresentaram os valores mais baixos: para P3, variando entre 0,35 e 0,39, e para P4, entre 0,19 e 0,24 (Tabela 3). Nesses casos, a Gt passa a estar presente em quantidade superior em relação à Hm. As concreções lateríticas presentes nesses perfis se tornam cada vez mais avermelhadas em profundidade, mas, ainda assim, menos avermelhadas que aquelas litoplínticas.

As médias da razão Hm/(Hm+Gt) para esses perfis é de 0,32 e 0,25 para P3 e P4, respectivamente. Assim como observado em suas lateritas foram inferiores às médias observadas nos perfis Litoplínticos, revelando solos com predominância de goethita.

A laterita LBF apresentou valor da razão Hm/(Hm+Gt) igual a 0,66, evidenciando a hematita como óxido de Fe predominante.

O espaçamento-d (d_{hkl}) para os óxidos de Fe nas diferentes direções cristalográficas apresenta homogeneidade (Tabela 3).

A DMC para as lateritas é variável, em especial quando tratamos da DMC_{Gt111} , de forma geral maior do que a DMC_{Gt110} , o que influenciou diretamente nos resultados da relação DMC_A , que apresenta valores baixos, variando de 0,32 a 0,85. Para os demais horizontes, a DMC_{Gt110} foi superior à DMC_{Gt111} , levando a valores superiores a 1 para a relação DMC_A , variando de 1,16 a 2,33.

Os valores de DMC da Hm nas lateritas são usualmente menores, com exceção da DMC_{Hm110} em relação à DMC_{Gt110} , sendo DMC_{Hm110} geralmente maior que DMC_{Hm012} , ocasionando em

relação DMC_B superior a 1 (1,02-2,83). Nos demais horizontes, a DMC_{Hm110} é superior à DMC_{Hm104} , que apresenta valores superiores aos de $DMCH_{m012}$, acarretando valores superiores a 1 também para a relação DMC_B (1,02-2,30).

Foi observada amplitude considerável dos valores de ASE para a Gt (33,9-97,0 $m^2 g^{-1}$), tal qual para a SI (0,100-0,275 $mol mol^{-1}$). Para a Hm, tanto os valores observados para tais parâmetros, quanto suas amplitudes (ASE_{Hm} variando de 9,0 a 71,3 $m^2 g^{-1}$, e SI_{Hm} , de 0,009 a 0,091 $mol mol^{-1}$), são inferiores aos da Gt; entretanto, em P4, a ASE_{Hm} foi superior para todas as lateritas.

Os valores encontrados para ASE e SI estão de acordo com a faixa de valores que a literatura sugere para os óxidos de Fe pedogênicos (Schwertmann et al., 1979; Schwertmann & Kämpf, 1985; Singh & Gilkes, 1992; Kämpf & Curi, 2000; Melo et al., 2001; Cornell & Schwertmann, 2003; Carvalho Filho et al., 2015; Camêlo et al., 2017).

4.2.3. Propriedades magnéticas

A suscetibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) apresenta valores que variam de 3,18 a $177,02 \times 10^{-8} m^3 kg^{-1}$ (média = $31,20 \times 10^{-8} m^3 kg^{-1}$, desvio padrão = $40,67 \times 10^{-8} m^3 kg^{-1}$, Tabela 4), sendo as maiores médias e, por conseguinte, os maiores valores, encontradas em nos Plintossolos Pétricos Concrecionários.

A suscetibilidade magnética dependente da frequência (χ_{DF}) variou entre 0,3 e 12,3% (média = 4,9%, desvio padrão = 3,4%, Tabela 4), sendo o P3 (Plintossolo Pétrico Concrecionário), o que possui maiores valores. O P2 (Plintossolo Pétrico Litoplântico) foi aquele que apresentou menores valores de média, contudo o P3, mesmo com maiores valores e média de χ_{DF} , ao mesmo tempo apresentou os menores valores de χ_{DF} nas amostras de lateritas (P3-Btc2-L e P3-BAc-L). Em geral, as lateritas foram os materiais que apresentam os menores valores de χ_{DF} .

Tabela 4 – Suscetibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) e dependente da frequência (χ_{DF}) em TFSA para cada horizonte e lateritas moídas dos solos estudados.

Horizontes	χ_{BF}	χ_{DF}
	----- $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ -----	----- % -----
<i>P1 – PLINTOSSOLO PÉTRICO Litoplíntico (Campos dos Goytacazes/RJ)</i>		
A	11,08	6,7
E	10,53	6,3
F	5,31	4,7
C	4,92	6,5
Cr	32,48	2,7
LMO	24,65	1,6
<i>P2 – PLINTOSSOLO PÉTRICO Litoplíntico (Marataízes/ES)</i>		
E	6,31	3,0
B	5,69	3,2
F	4,22	1,6
C	3,18	3,7
Cr	33,21	1,4
LMO	18,70	1,2
<i>P3 – PLINTOSSOLO PÉTRICO Concrecionário (Sapé/PB)</i>		
Ap	177,02	12,3
A	154,60	11,9
BAc	90,01	11,8
Btc1	43,36	11,3
Btc2	22,32	9,9
BAc-L	72,73	0,8
Btc1-L	27,55	2,4
Btc2-L	20,70	0,3
<i>P4 – PLINTOSSOLO PÉTRICO Concrecionário (Cruz das Almas/BA)</i>		
A	15,41	4,7
AB	10,65	7,0
BA	9,45	7,5
Btc1	9,44	5,1
Btc2	9,18	4,0
BCc	8,43	2,7
C	8,31	3,4
2C	7,44	3,9
Btc1-L	45,55	4,9
Btc2-L	40,73	3,2
BCc-L	38,07	4,9
<i>Laterita de base da falésia (Marataízes/ES)</i>		
LBF	27,03	1,2

4.3. Micromorfologia e Microquímica

A laterita P1-F é composta por aproximadamente 60% de material fino, 20% de material grosso e 20% de poros.

É importante ressaltar que foram identificadas duas zonas distintas sob lâmina: uma zona vermelha (Figura 13a), que representa os nódulos de Fe com maior concentração de material grosso; e uma amarela (Figura 13b), referente à porção pedogenizada da matriz-S. O limite entre esses materiais sob luz plano-polarizada (PPL) é rugoso (*mamillate*), nítido e proeminente (Figura 13c); sob luz incidente (LI), rugoso, distinto e difuso, o que sugere halo de alteração (xantização) do nódulo (Figura 13d).

O material grosso é constituído por 40% de quartzo e 60% de nódulos de Fe. Se trata de um material pobremente selecionado, com distribuições de base aleatória, não referida e não orientada, e não relacionada. A distribuição relativa dos grãos é porfírica fechada.

Os grãos de quartzo que compõem o material grosso possuem forma alongada a esférica, e subangular e subarredondada, com bordas lisas e raramente rugosa. Foi constatada muito baixa frequência de grãos fraturados com preenchimento de material fino vermelho (LI) e, também, muito baixa frequência de grãos com extinção ondulante.

O material fino é mineral, caulínico e oxídico, de coloração predominantemente amarelada tanto sob luz transmitida (LT) quanto incidente, apresentando feição *cloudy*, com muito baixa frequência de pequenas áreas vermelho-amarelas (pequenos nódulos e mosqueados de Fe), e isótica. A fábrica-b é granoestriada, associada aos nódulos de Fe que estão dispersos no material fino amarelado.

A laterita P1-F apresenta microestrutura complexa composta por fraca a moderada pedalidade. A primeira, constituída por blocos subangulares parcialmente acomodados e porosidade de pequenas fissuras e cavidades, representa 80% da microestrutura do material; a última, representando 20% da microestrutura, se trata de uma estrutura microganular não acomodada e porosidade de empacotamento composto.

Foram observados ocasionais preenchimentos densos completos, não laminados e microlaminados (paralelos) de argila pura, com limites nítidos e extinção difusa ou nítida, associados à porosidade cavitária (Figura 13e). Também, raros revestimentos típicos de argila pura, microlaminados, associados a cavidades irregulares, com limites nítidos e extinção nítida (Figura 13f).

Os nódulos de Fe são típicos e nucleicos (Figura 13g), pretos (LT) e vermelhos (LI), de forma irregular e limites nítidos e proeminentes (LT), sendo a distinção entre o núcleo e o córtex observada apenas sob luz incidente (Figura 13h).

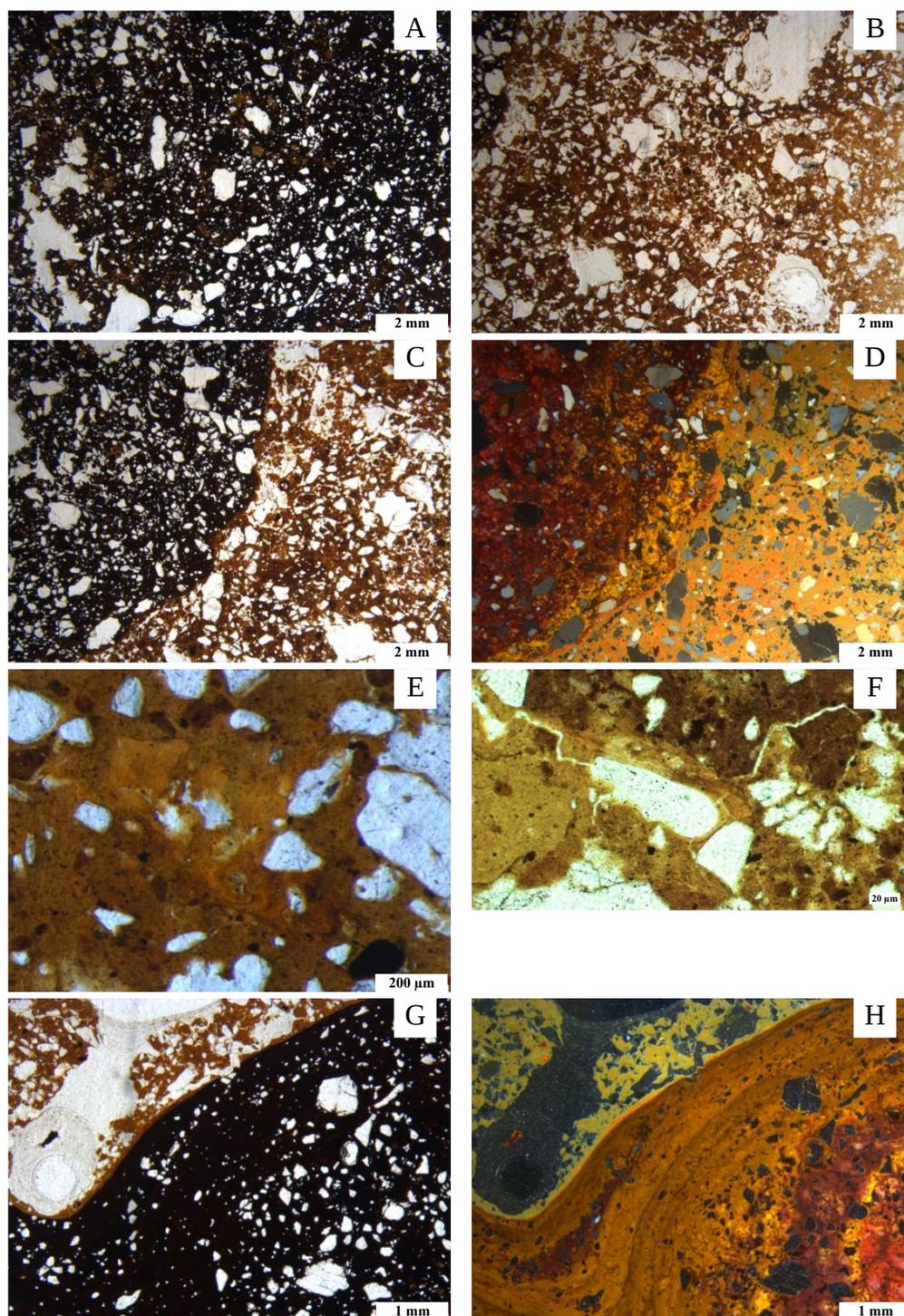


Figura 13 – Fotomicrografias da laterita P1-F. (A) zona vermelha de nódulo de Fe (PPL); (B) zona amarela de matriz-S (PPL); (C) e (D) limite entre as duas zonas (PPL e LI); (E) preenchimento denso não laminado de argila pura (PPL); (F) revestimento microlaminado de argila pura (PPL); (G) nódulo de Fe nucleico (PPL); (H) córtex policíclico (LI).

O núcleo dos nódulos é preto (LT), fortemente impregnado em baixa e alta magnificação, opacos, com grãos de quartzo no seu interior semelhantes em morfologia, seleção e grau de

alteração, à matriz-S adjacente, apresentando fissuras e cavidades da dissolução de quartzo, e proporção de 70% de material fino, 15% de material grosso e 15% de poros. Os nódulos, entre si, possuem baixa variabilidade e apresentam em muito baixa frequência pequenas áreas amarelas pálidas com pontuações hematíticas que ostentam: hiporrevestimentos típicos de óxidos de Fe, de baixa variabilidade, contínuos e descontínuos, pretos (LT) e vermelhos/vermelho-amarelos (LI), com limites nítidos (LI) e relacionados a porosidade, sendo fortemente impregnados em baixa e alta magnificação, opacos e paralelos às paredes dos poros; e preenchimentos densos completos e incompletos de óxidos de Fe, de baixa variabilidade, não laminados, pretos (LT) e vermelhos (LI), com espessura de acordo com a porosidade fissural e extinção ausente.

O córtex é preto (LT), fortemente impregnado, com distribuição concêntrica do material fino, apresentando grãos de quartzo alinhados (distribuição de base) e concêntricos (distribuição referida), e material grosso e fino com moderada orientação.

O mapeamento microquímico da laterita P1-F foi realizado em duas zonas distintas, no halo de alteração (Figura 14) e no córtex do nódulo (Figura 15). Em ambas as regiões, foi possível separar claramente os distintos componentes existentes na amostra, tendo as regiões de núcleo e córtex do nódulo maiores concentrações de Fe, e as regiões de halo e de matriz-S, de Al. A microquímica revelou, ainda, que os componentes que constituem o nódulo, conseqüentemente as regiões de maiores concentrações de Fe, são acompanhadas de quantidades substanciais de V, elemento com grande afinidade geoquímica pelo Fe, além de pontuações isoladas de Ti. A matriz-S apresenta baixa intensidade de Si.

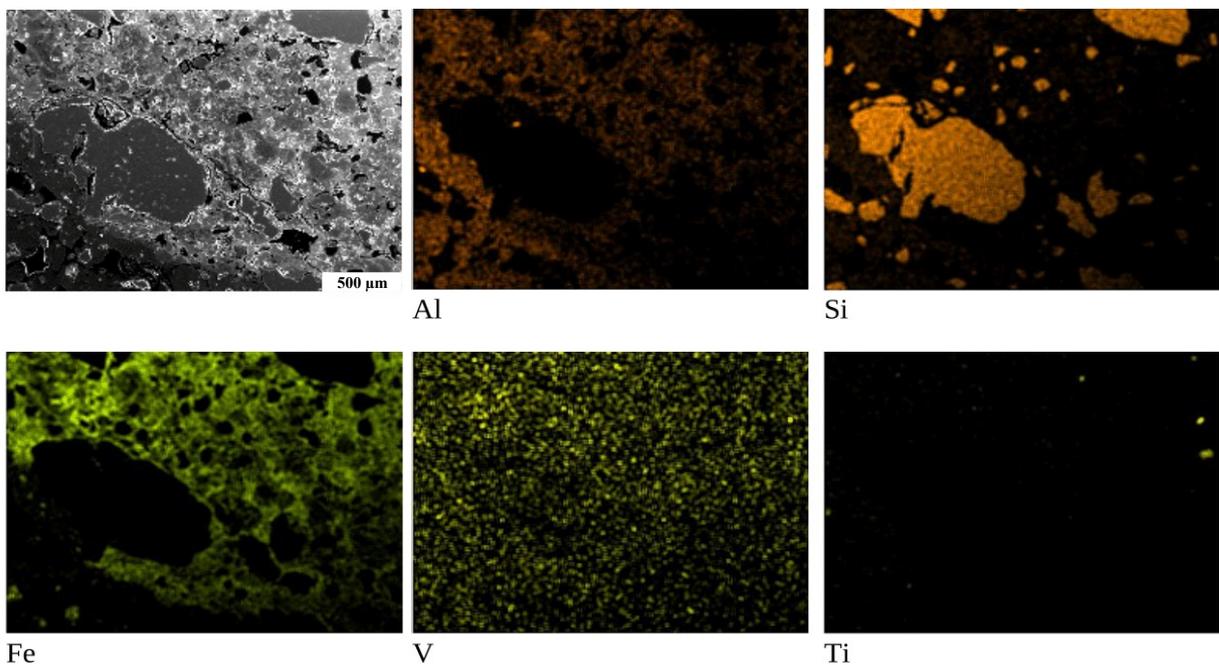


Figura 14 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elemental obtido por EDS da zona de halo de alteração de P1-F.

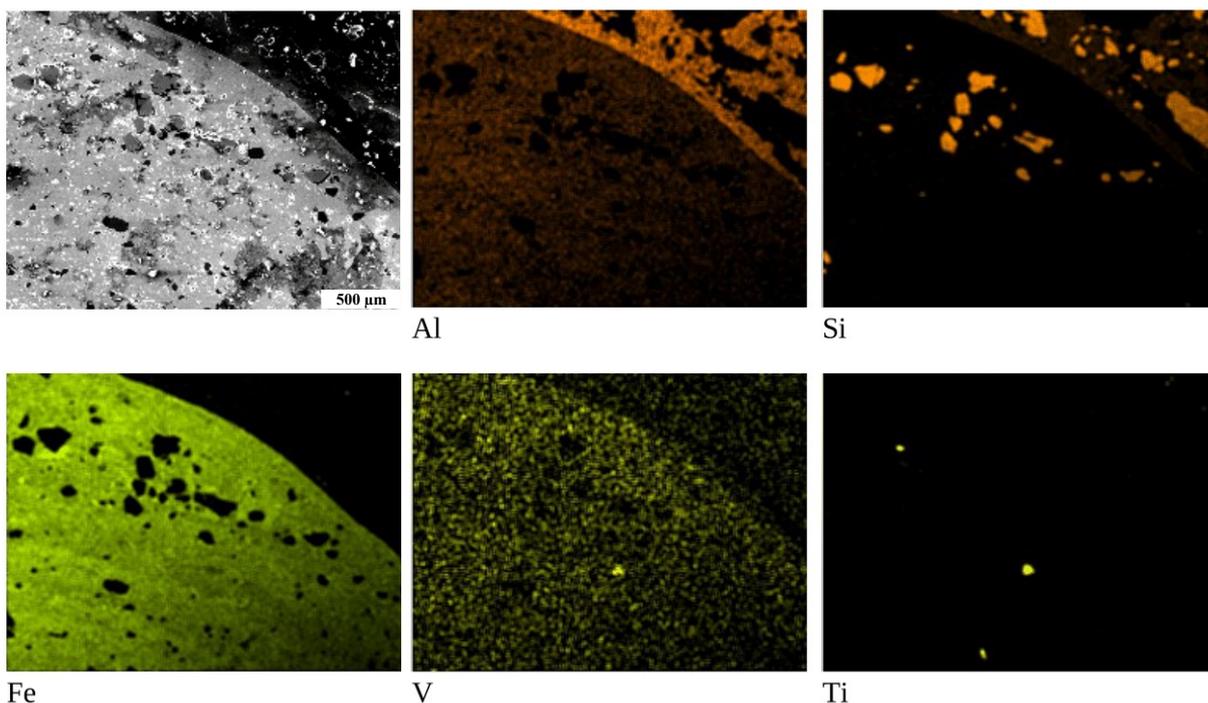


Figura 15 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elementar obtido por EDS da zona de córtex de P1-F.

Na laterita P1-LMO, o material fino representa aproximadamente 75% da constituição da amostra, enquanto o material grosso e a porosidade compõem 10% e 15%, respectivamente.

O material grosso é pobremente selecionado e composto por quartzo (85%) e nódulos de Fe (15%), com distribuições de base aleatória, não referida e não orientada, e não relacionada. A distribuição relativa dos grãos é porfírica fechada.

Os grãos de quartzo possuem forma alongada a esférica, e subangular e arredondada, com bordas lisas e rugosas, tendo sido constatada muito baixas frequências de grãos fraturados com preenchimento de material fino vermelho (LI) e de grãos com extinção ondulante.

O material fino é mineral, caulinitico-oxídico, de coloração amarela muito pálida (LT) e branca (LI), com feição *dotted*, apresentando “gotas” hematíticas, e isótica. A fábrica-b é indiferenciada.

Não foram identificadas microestruturas significativas. A porosidade da laterita P1-LMO se apresenta por meio de fissuras, cavidades irregulares e canais. Ainda, foram observadas zonas xantizadas (amarelas) paralelamente à porosidade em canal (Figura 16a,b) e cavidades esféricas hidraulicamente ativas (Figura 16c,d).

Hiporrevestimentos de óxidos de Fe são típicos e relacionados à porosidade fissural, apresentando cor preta (LT) e vermelha (LI), com limites nítidos e fortemente impregnados em baixa e alta magnificação, sendo opacos e paralelos às fissuras, de contraste proeminente e de baixa variabilidade. Ademais, preenchimentos densos completos e incompletos de óxidos

de Fe não laminados e de baixa variabilidade também foram observados, de cor preta (LT) e vermelha (LI), com espessura de acordo com a porosidade fissural, limites nítidos e extinção ausente (Figura 16e,f).

Os nódulos de Fe são típicos, pretos (LT) e vermelhos (LI), de forma esférica e arredondada, com limites nítidos e sem distinção entre o núcleo e o córtex, apresentando forte impregnação em baixa e alta magnificação, opacos e com grãos de quartzo no seu interior morfológicamente, em frequência, seleção e grau de alteração, semelhantes à matriz-S adjacente. Apresentam baixa variabilidade entre si e fissuras e cavidades esféricas (relacionadas à dissolução de quartzo), de contraste proeminente (Figura 16g,h).

Em P1-LMO, o mapeamento microquímico realizado em duas zonas distintas da amostra, no nódulo (Figura 17) e em zona xantizada paralela à porosidade em canal (Figura 18), revela clara distinção entre os constituintes, sendo possível sugerir que os nódulos se formam em coalescências de porosidades fissurais preenchidas por óxidos de Fe que permeiam a matriz-S, constituída majoritariamente por Al e, em menor quantidade, Si (em relação à P1-F, a matriz-S de P1-LMO apresenta maior quantidade de Si). O mapeamento da zona xantizada expõe forte preenchimento por óxido de Fe nas adjacências diretas do poro, enquanto a presença de Al se torna mais intensa quanto mais distante do canal. Também foram constatadas pontuações isoladas de Ti.

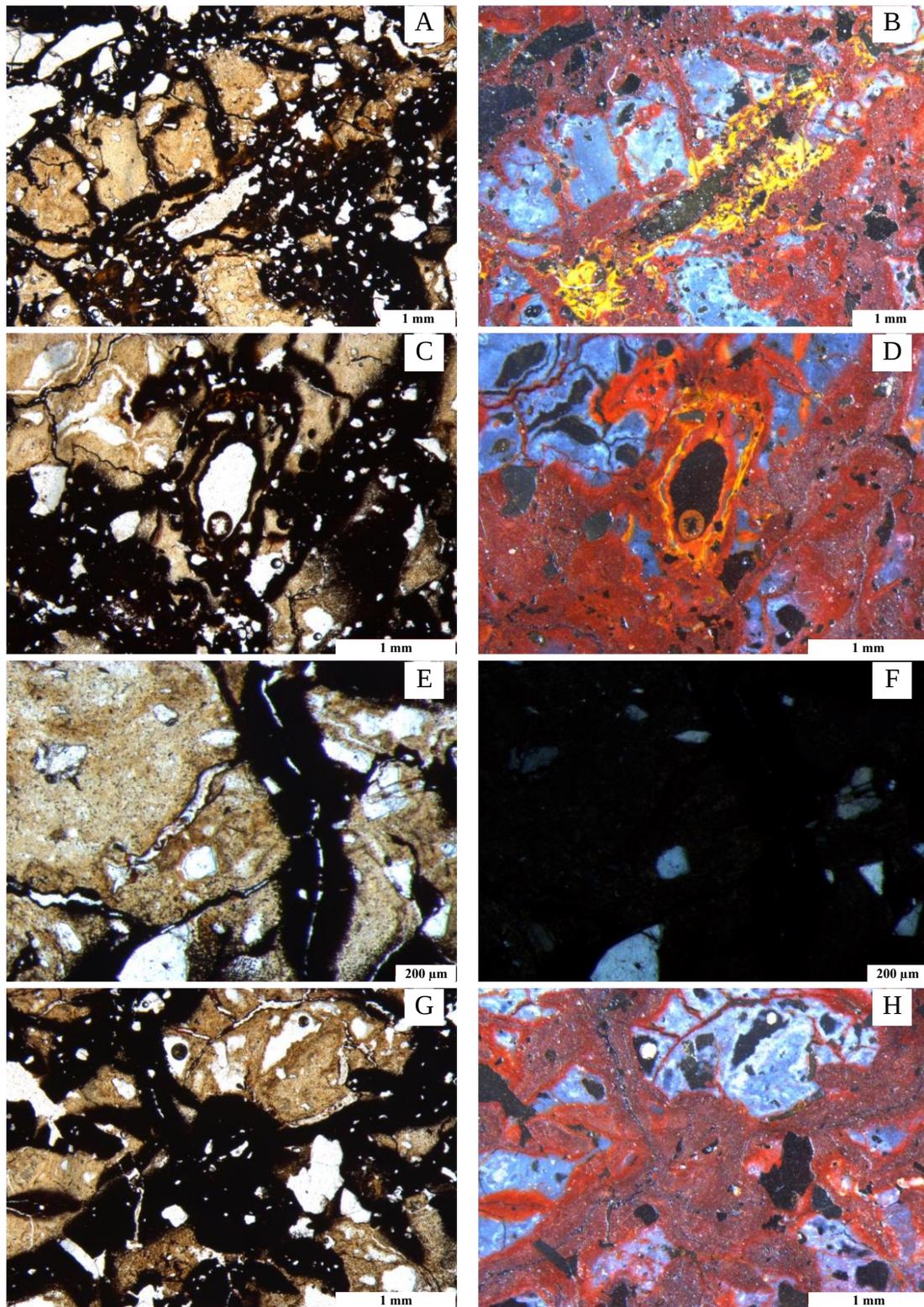


Figura 16 – Fotomicrografias da laterita P1-LMO. (A) e (B) zona xantizada paralela à porosidade em canal (PPL e LI); (C) e (D) cavidade esférica hidráulicamente ativa (PPL e LI); (E) e (F) hiporrevestimentos e preenchimentos densos não laminados de óxidos de Fe (PPL e XPL); (G) e (H) nódulos de Fe (PPL e LI).

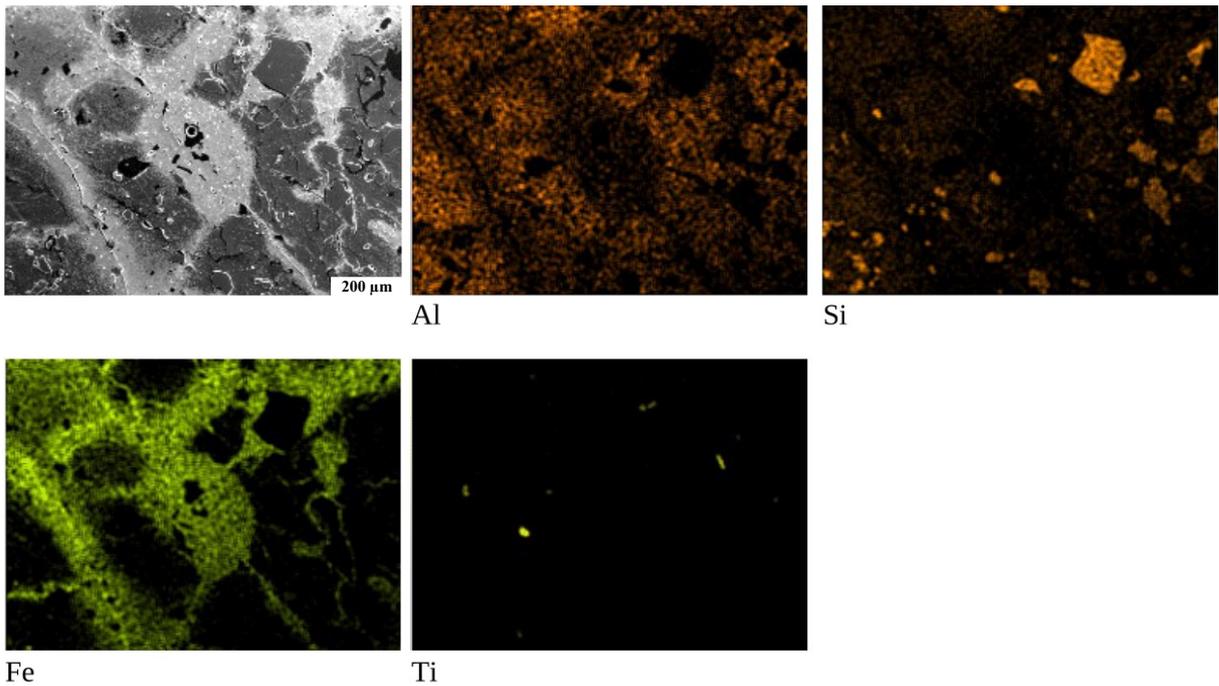


Figura 17 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elementar obtido por EDS de nódulo de Fe e matriz-S de P1-LMO.

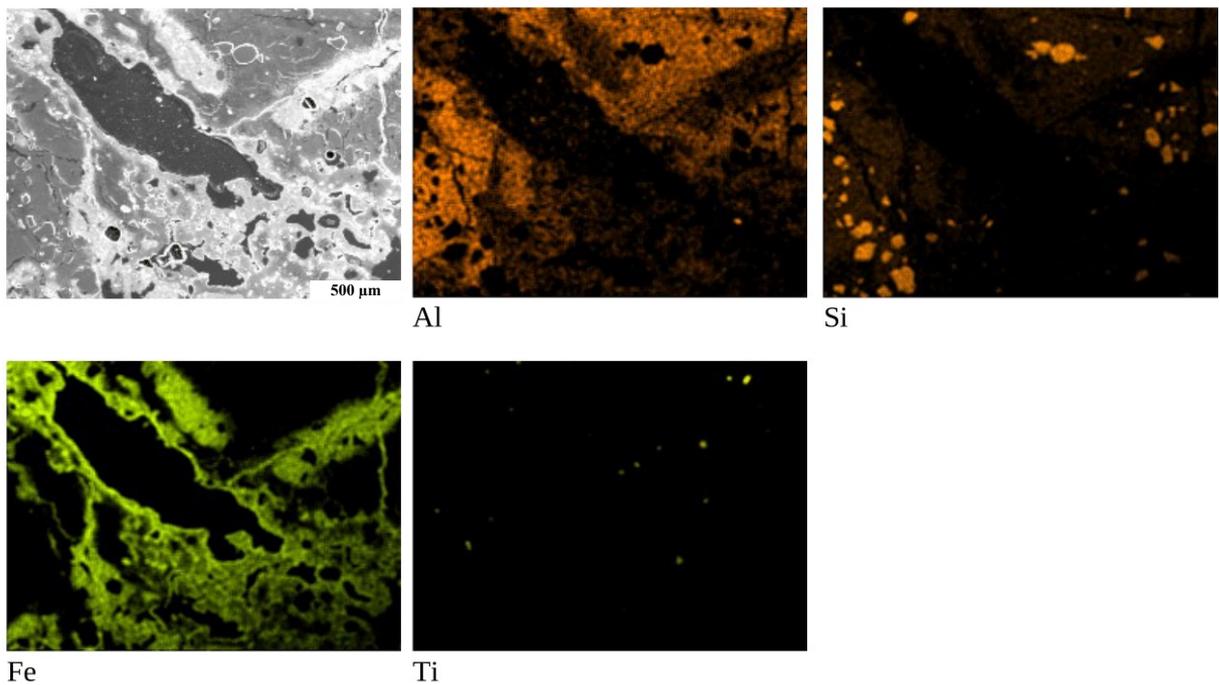


Figura 18 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elementar obtido por EDS da zona xantizada paralela à porosidade em canal de P1-LMO.

A laterita P2-F é constituída por aproximadamente 40% de material fino, 40% de material grosso e 20% de poros. É importante ressaltar que a lâmina é composta inteiramente por nódulos, não havendo zonas pedogenizadas, portanto, por “material fino”, entende-se como fundo matricial do nódulo.

O material grosso é inteiramente composto por quartzo e com distribuições de base aleatória, não referida e não orientada, e não relacionada.

Os grãos de quartzo possuem forma alongada a esférica, e angular e subarredondada, com bordas lisas e rugosas, tendo muito baixa frequência de grãos fraturados com preenchimento de material fino vermelho (LI) e muito baixa frequência de grãos com extinção ondulante.

O fundo matricial do nódulo é mineral, de composição caulínica e oxídica, de cor vermelha escura (LT) e vermelho-amarela (LI), com feição *cloudy*, com muito baixa frequência de pequenas áreas amarelas pálidas com pontuações hematíticas, e isótica (Figura 19a,b). A fábrica-b é indiferenciada. A porosidade se apresenta por meio de cavidades irregulares da dissolução de quartzo, canais e fissuras.

Hiporrevestimentos de óxidos de Fe são típicos, opacos, e de baixa variabilidade, estando relacionados à porosidade (paralelos à parede do poro), contínuos e descontínuos, de cor preta (LT) e vermelha/vermelho-amarela (LI), tendo limites nítidos (LI) e forte impregnação em baixa e alta magnificação (Figura 19c,d), com contraste *faint*. Preenchimentos densos completos e incompletos de óxidos de Fe não laminados e de baixa variabilidade também são observados, de cor preta (LT) e vermelha (LI), com espessura de acordo com a porosidade fissural e de limites nítidos e extinção ausente. Ainda, quase-revestimentos de óxidos de Fe típicos e de baixa variabilidade, contínuos, pretos (LI), delgados, relacionados aos canais, com forte impregnação em baixa e alta magnificação, opacos e de contraste *faint* são observados em luz incidente.

Os nódulos de Fe são nucleicos, pretos (LT) e vermelhos (LI), de forma esférica e arredondada, possuindo limites nítidos e com distinção entre núcleo e córtex (Figura 19e,f). O núcleo é fortemente impregnado em baixa e alta magnificação, de baixa variabilidade entre os distintos nódulos, opaco, possuindo fissuras e cavidades (relacionadas à dissolução de quartzo) de contraste proeminente.

O córtex possui coloração mais clara (vermelho-amarela) e impregnação moderada, tendo distribuição concêntrica do material fino que o compõe e o quartzo alinhado (distribuição de base) e concêntrico (distribuição referida). O material grosso (quartzo) é fino e apresenta moderada orientação.

O mapeamento microquímico de P2-F foi realizado em duas zonas do córtex de acreção dos nódulos (Figuras 20 e 21) e revelou características bastantes semelhantes entre si. Tanto as zonas de núcleo e córtex dos nódulos apresentam intensidade relativamente uniforme de Fe, Al e V, sendo possível distinguir os componentes, principalmente, pela diferença morfológica entre os mesmos e, com menor clareza, por sutis variações na intensidade do mapeamento elementar. O fundo matricial dos nódulos não apresenta quantidade significativa de Si,

estando presente apenas nos grãos de quartzo dispersos na amostra. Pequenas pontuações isoladas de Ti também foram identificadas.

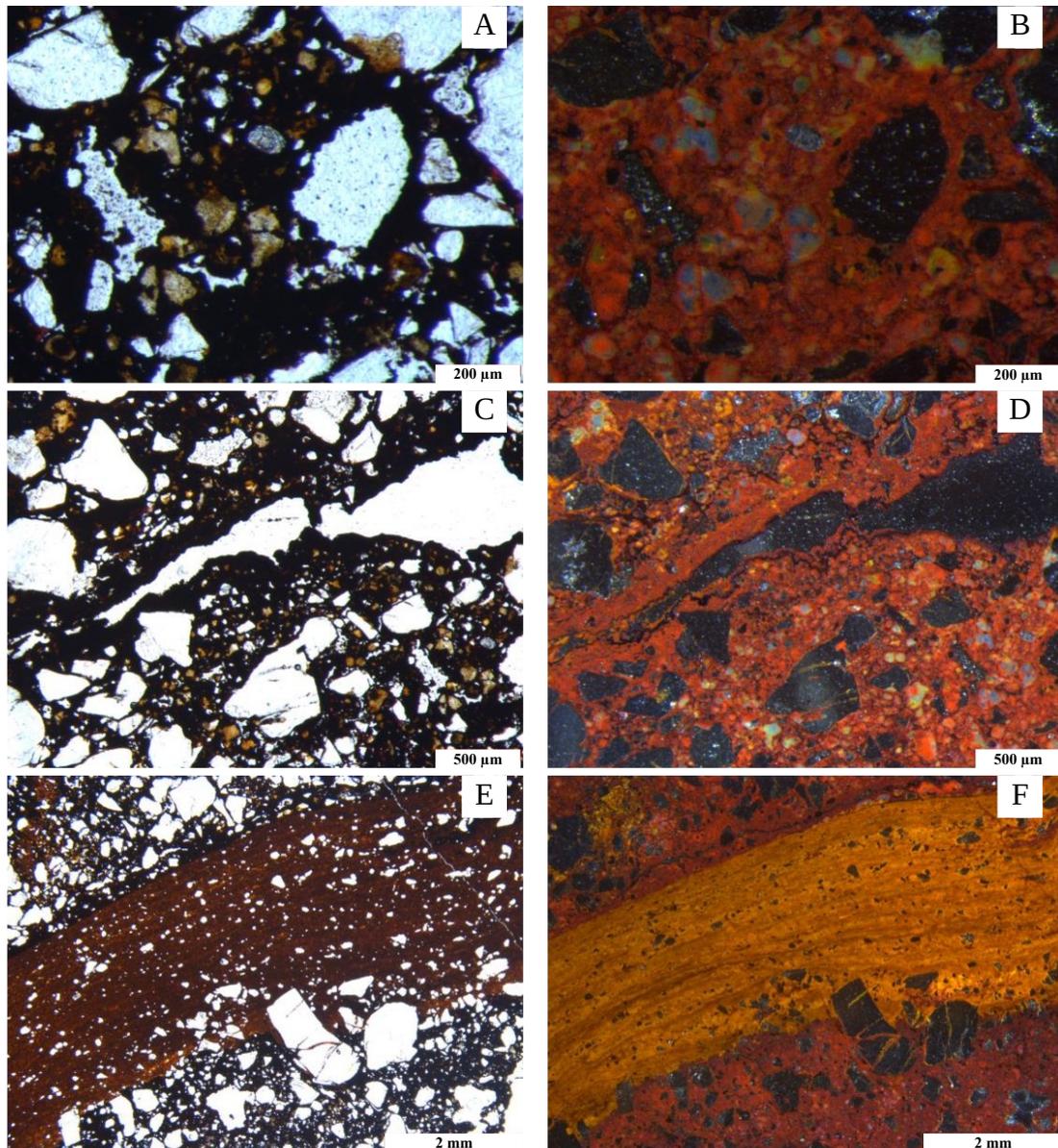


Figura 19 – Fotomicrografias da laterita P2-F. (A) e (B) fundo matricial caulínico-oxídico do nódulo de Fe (PPL e LI); (C) e (D) hiporrevestimento e quase-revestimento de óxidos de Fe (PPL e LI); (E) e (F) nódulos de Fe nucleicos acrescidos por córtex goethítico microlaminado (PPL e LI).

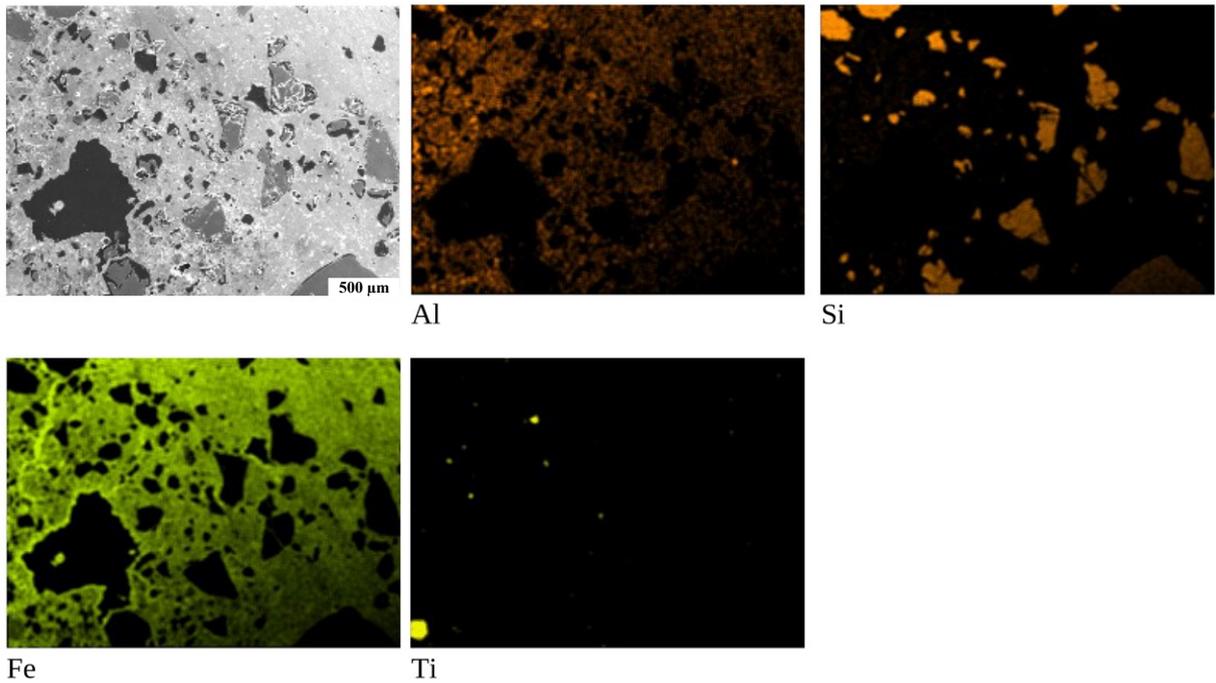


Figura 20 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elemental obtido por EDS de núcleo de nódulo de Fe e córtex de acresção de P2-F.

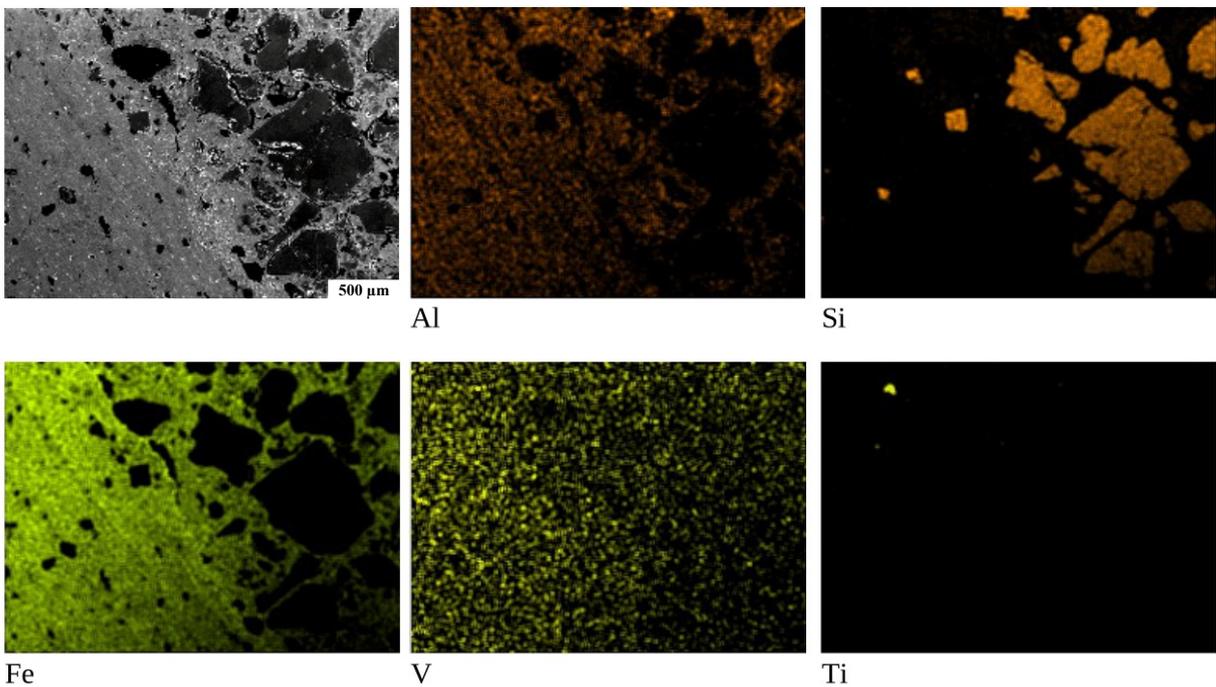


Figura 21 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elemental obtido por EDS de córtex de acresção e núcleo de nódulo de Fe de P2-F.

Na laterita P2-LMO, cerca de 80% da amostra é composta por material fino, enquanto que 5% por material grosso e 15%, poros (Figura 22a,b).

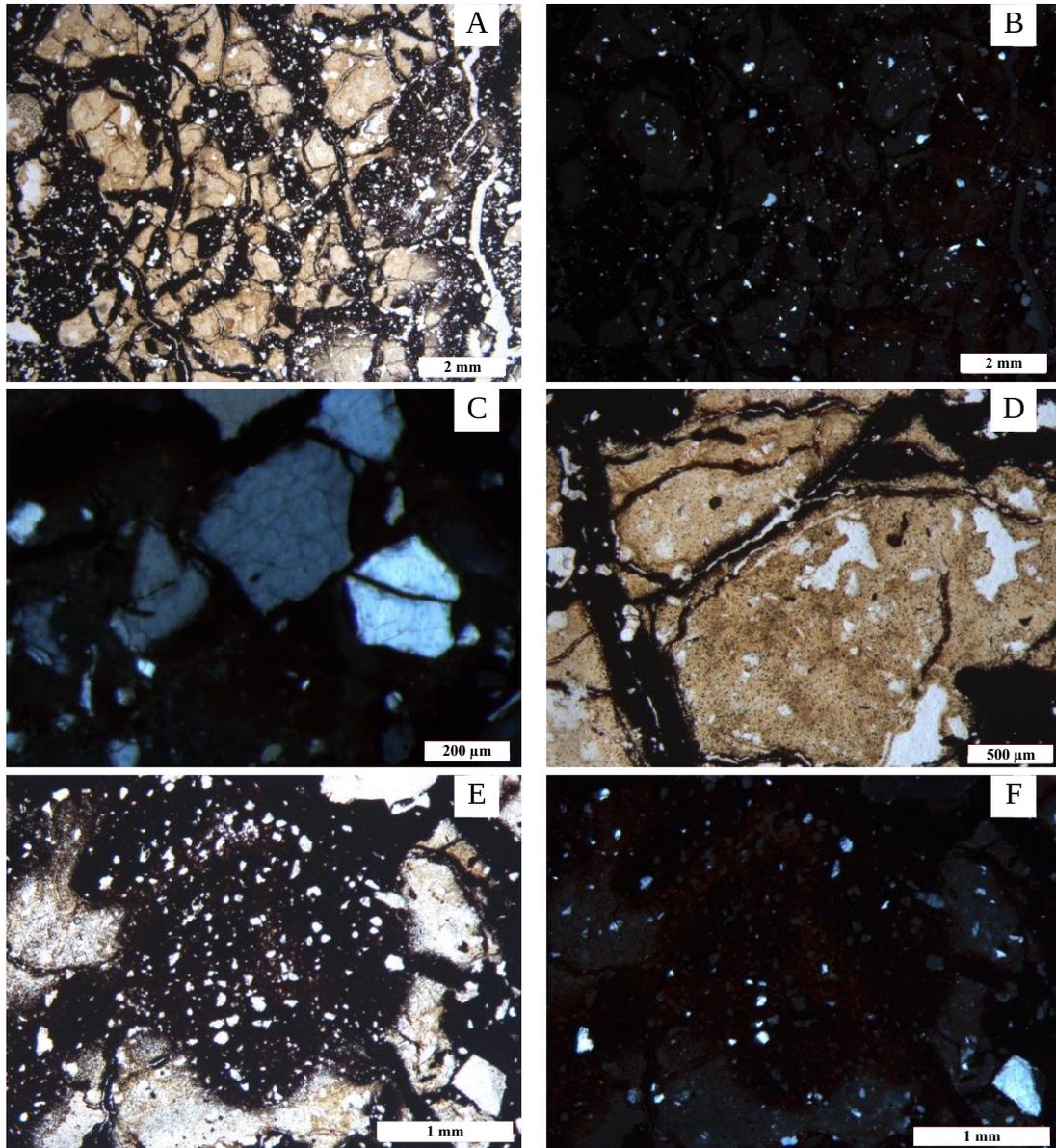


Figura 22 – Fotomicrografias da laterita P2-LMO. (A) e (B) visadas generalizadas dos componentes de P2-LMO (PPL e XPL); (C) quartzo fraturado com preenchimento (XPL); (D) hiporrevestimentos de óxidos de Fe (PPL); (E) e (F) nódulos de Fe (PPL e XPL).

O material grosso é pobremente selecionado, sendo constituído de quartzo (85%) e nódulos de Fe (15%), com distribuições de base aleatória, não referida e não orientada, e não relacionada. A distribuição relativa dos grãos é porfirica aberta.

Os grãos de quartzo possuem formato alongado a esféricos, e subangular e arredondado, apresentando bordas lisas e rugosas e muito baixas frequências de grãos fraturados com preenchimento de material fino vermelho (LI) (Figura 22c) e de grãos com extinção ondulante.

O material fino é mineral, composto por caulinita e óxidos, de coloração amarela muito pálida (LT) e branca (LI), de feição *dotted*, com pontuações vermelhas, ou “gotas”, hematíticas e isóticas. A fábrica-b é indiferenciada. Não foram identificadas microestruturas significativas. A porosidade da laterita P2-LMO se apresenta por meio de fissuras e cavidades irregulares da dissolução de quartzo.

Hiporrevestimentos de óxidos de Fe são típicos e relacionados à porosidade fissural, apresentando cor preta (LT) e vermelha (LI), com limites nítidos e fortemente impregnados em baixa e alta magnificação, sendo opacos e paralelos às fissuras, de contraste proeminente e de baixa variabilidade (Figura 22d). Também, preenchimentos densos completos e incompletos de óxidos de Fe não laminados e de baixa variabilidade foram observados, de cor preta (LT) e vermelha (LI), com espessura de acordo com a porosidade fissural, limites nítidos e extinção ausente.

Os nódulos de Fe são típicos, pretos (LT) e vermelhos (LI), de forma esférica e arredondada, com limites nítidos e sem distinção entre o núcleo e o córtex, apresentando forte impregnação em baixa e alta magnificação, opacos e com grãos de quartzo no seu interior semelhantes à matriz-S adjacente em termos de morfologia, seleção, grau de alteração e frequência. Apresentam baixa variabilidade entre si e fissuras e cavidades esféricas (relacionadas à dissolução de quartzo), de contraste proeminente (Figura 22e,f).

À parte da xantização observada em P1-LMO, a microquímica de P2-LMO, realizada em zona de nódulo (Figura 23) e de matriz-S (Figura 24), apresenta características em comum às de P1-LMO: clara distinção entre os componentes, e nódulos de Fe formados na junção de porosidades fissurais preenchidas que permeiam a matriz-S, rica em Al e menores quantidades de Si.

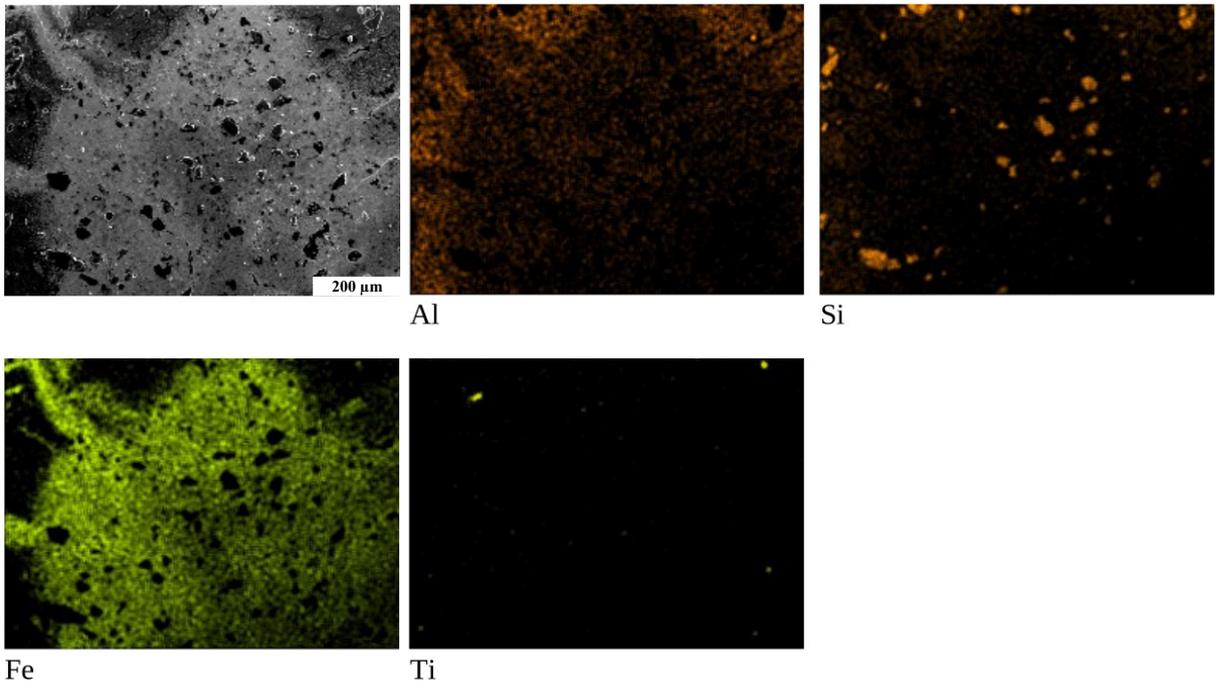


Figura 23 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elemental obtido por EDS de nódulo de Fe de P2-LMO.

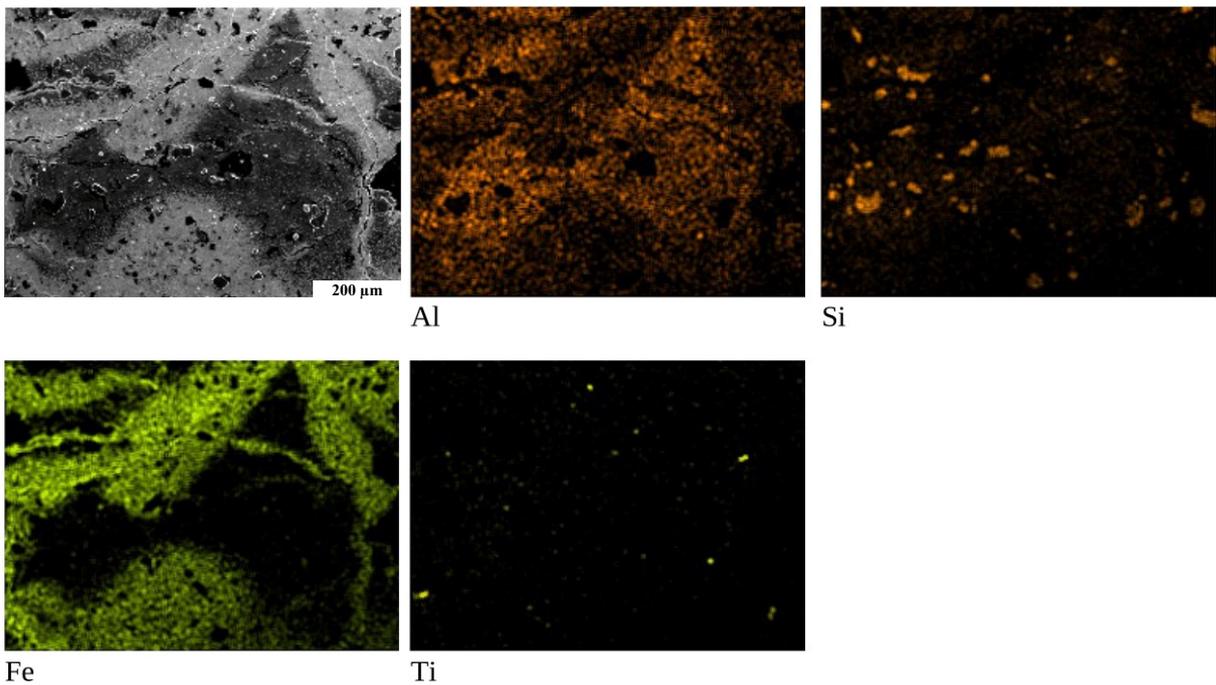


Figura 24 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elemental obtido por EDS da matriz-S de P2-LMO.

A laterita P3-Btc1 é constituída por aproximadamente 30% de material fino, 50% de material grosso e 20% de poros.

O material grosso é pobremente selecionado, sendo composto por 30% de quartzo e 70% de nódulos de Fe (Figura 25a,b), com quantidades traço (<1%) de opacos, com distribuição de base aleatória, não referida e não orientada, e não relacionada. A distribuição relativa dos grãos é porfiro-enáulica.

Os grãos de quartzo possuem forma alongada a esférica, e subangular e arredondada, com bordas lisas e rugosas e muito baixas frequências de grãos fraturados com preenchimento de material fino amarelo (LI) e de grãos com extinção ondulante.

O material fino é mineral, caulinitico-oxídico, de coloração amarela (LT) e amarela (LI), possuindo feição *dotted*, consistindo de pontuações vermelhas, ou “gotas”, hematíticas e isótica. As fábricas-b são granoestriada e salpicada granida.

A microestrutura é complexa composta por fraca a moderada pedalidade. A primeira, constituída por blocos subangulares formados pela coalescência de grânulos, parcialmente acomodados, com poros interagregados tipo câmaras, cavidades, fissuras e canais, e de distribuição aleatória e não referida; a última, estrutura microgranular não acomodada e porosidade de empacotamento composto, de distribuição aleatória e não referida.

Foram observados raros preenchimentos densos completos amarelados, presentes na matriz-S (Figura 25c) e no interior do nódulo (Figura 25e,f), não laminados e microlaminados de argila pura, com limites nítidos e extinção difusa ou nítida, associados à porosidade cavitária e fissural. Também, ocasionais revestimentos típicos de argila pura, amarelados, presentes na matriz-S (Figura 25d) e no interior do nódulo, microlaminados ou não laminados, associados a cavidades e canais, com limites nítidos e extinção nítida ou difusa (ausente nos canais de maior dimensão).

Os nódulos de Fe são típicos, vermelhos (LT e LI), de forma esférica e subesférica e limites nítidos e proeminentes (LT), sem distinção entre núcleo e córtex. São fraca a moderadamente impregnados em baixa magnificação, com grãos de quartzo no seu interior moderadamente distintos daqueles da matriz-S adjacente, em morfologia, frequência, grau de alteração e seleção (Figura 25a,b). Apresentam fissuras e cavidades da dissolução de quartzo, e moderada variabilidade entre os distintos nódulos, observada pela presença de nódulos com fundo matricial xantizados ou não.

Por fim, nódulos litorreliquiais, amarelo muito pálidos (LT) e brancos (LI), de forma irregular, fragmentados e moderada variabilidade entre os indivíduos (Figura 25g,h), com fábricas-b salpicada mosaico e estriada reticulada, também foram observados. Estes materiais possuem hiporrevestimentos típicos de óxidos de Fe, de baixa variabilidade, contínuos e descontínuos, pretos (LT) e vermelhos e vermelho-amarelos (LI), com limites nítidos (perceptível em LI), relacionados à porosidade fissural, fortemente impregnados em baixa e alta magnificação, opacos e paralelos à parede do poro (Figura 25i,j). Ademais, ainda apresentam preenchimentos densos completos e incompletos de óxidos de Fe, de baixa variabilidade, não

laminados, pretos (LT) e vermelhos (LI), com espessura de acordo com a porosidade fissural, e de extinção ausente.

Em P3-Btc1, o mapeamento microquímico foi realizado em três zonas distintas, de nódulo de Fe (Figura 26), de porosidade fissural com revestimento na matriz-S (Figura 27) e de nódulo litorreliquial (Figura 28). Seus componentes são facilmente distinguíveis e possuem composições distintas entre si. O nódulo de Fe, diferentemente de todos aqueles apresentados previamente, apresenta alta intensidade de Al. A matriz-S deste nódulo mostra as maiores quantidades de Si, mas não deixando de ser mais aluminosa do que silicática. A porosidade fissural com revestimento na matriz-S apresenta um padrão semelhante ao observado em P1-LMO: forte preenchimento por óxido de Fe nas adjacências diretas do poro, com fraca presença de Al, que se torna mais intensa quanto mais distante da fissura, ou seja, na matriz-S. O nódulo litorreliquial apresenta alta intensidade de Si, Na e Ca, com menores quantidades de Al, estando as maiores quantidades de Al e Fe preenchendo a porosidade fissural que o permeia. A ocorrência de Ti se mostrou variada, estando associado não somente ao Fe, mas também ao Al.

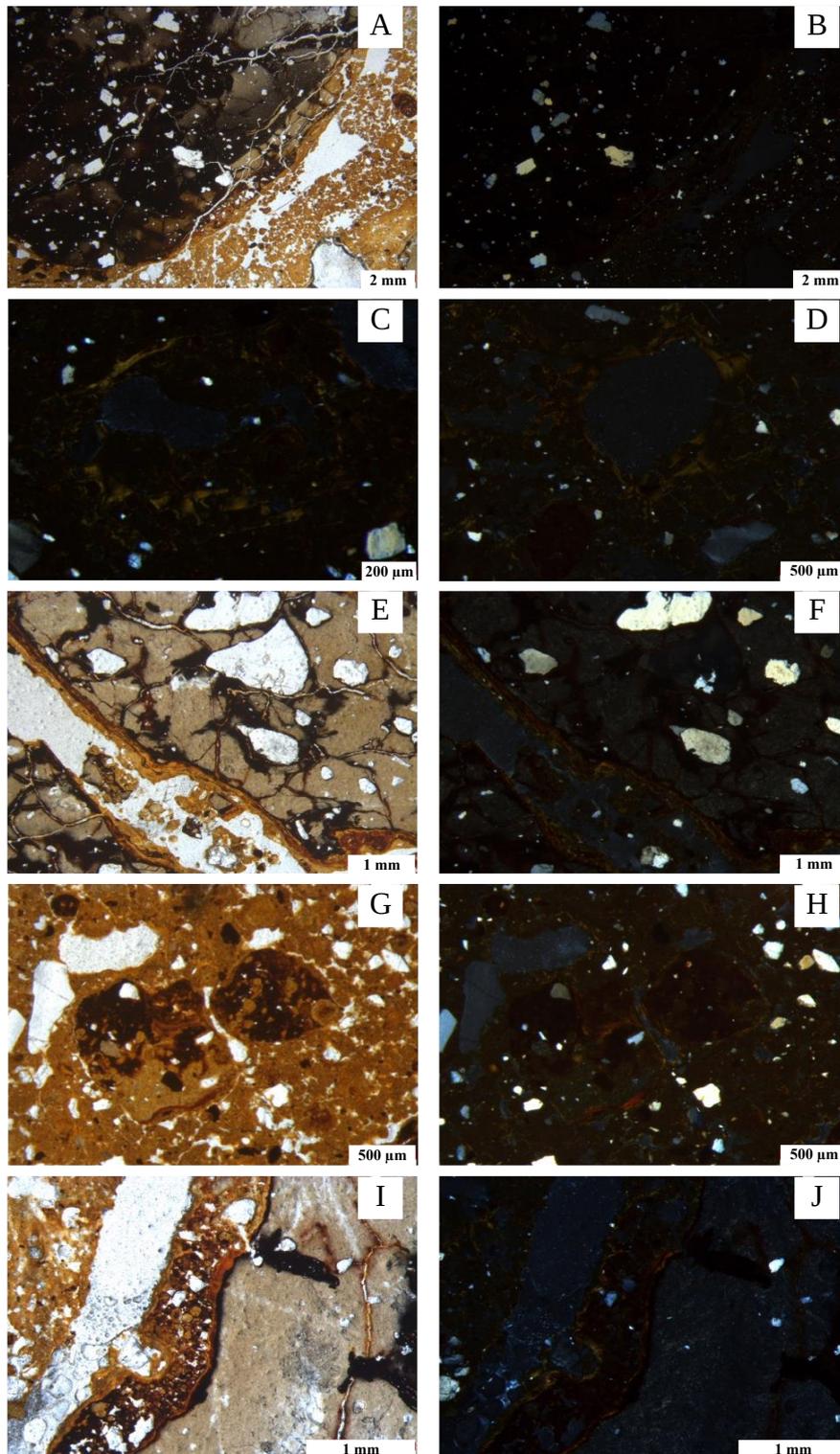


Figura 25 – Fotomicrografias da laterita P3-Btc1. (A) e (B) nódulo de Fe e matriz-S, com quartzo de morfologias distintas (PPL e XPL); (C) preenchimento denso não laminado de argila pura na matriz-S; (D) revestimento laminado de argila pura na matriz-S; (E) e (F) preenchimento denso não laminado de argila pura no nódulo litorrelial (PPL e XPL); (G) e (H) nódulos litorreliais de variada impregnação por óxidos de Fe (PPL e XPL); (I) e (J) hiporrevestimento de óxidos de Fe na parede de nódulo litorrelial (PPL e XPL).

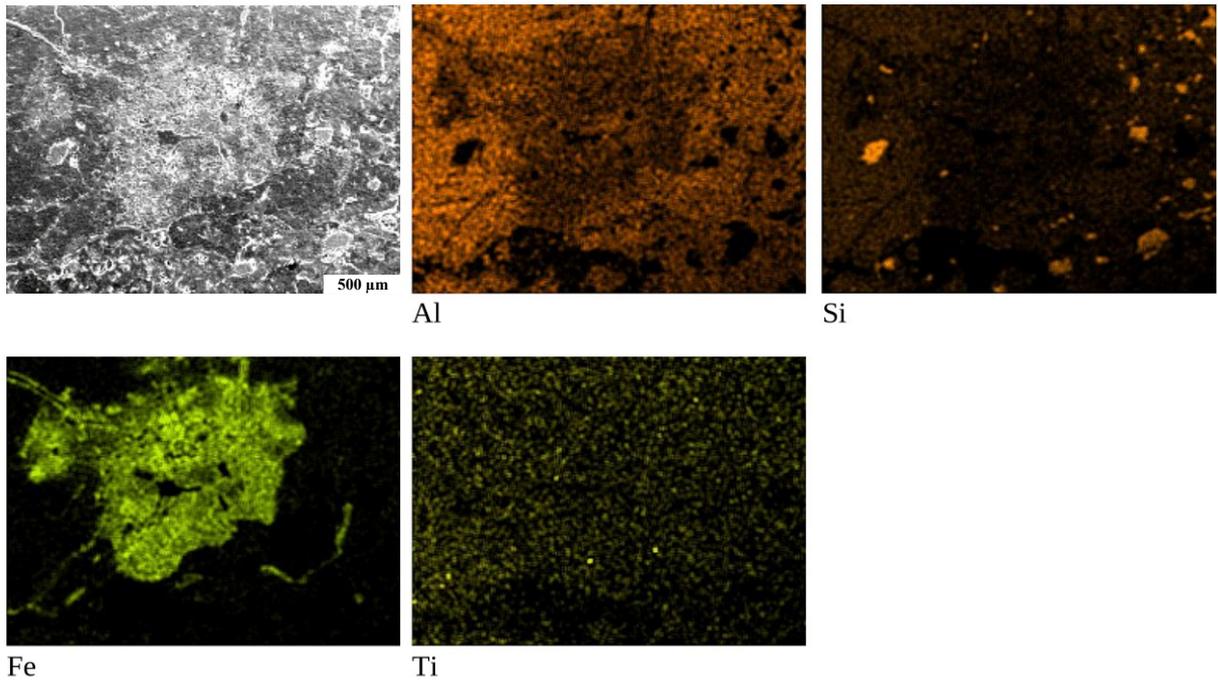


Figura 26 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elemental obtido por EDS de nódulo de Fe e matriz-S de P3-Btc1.

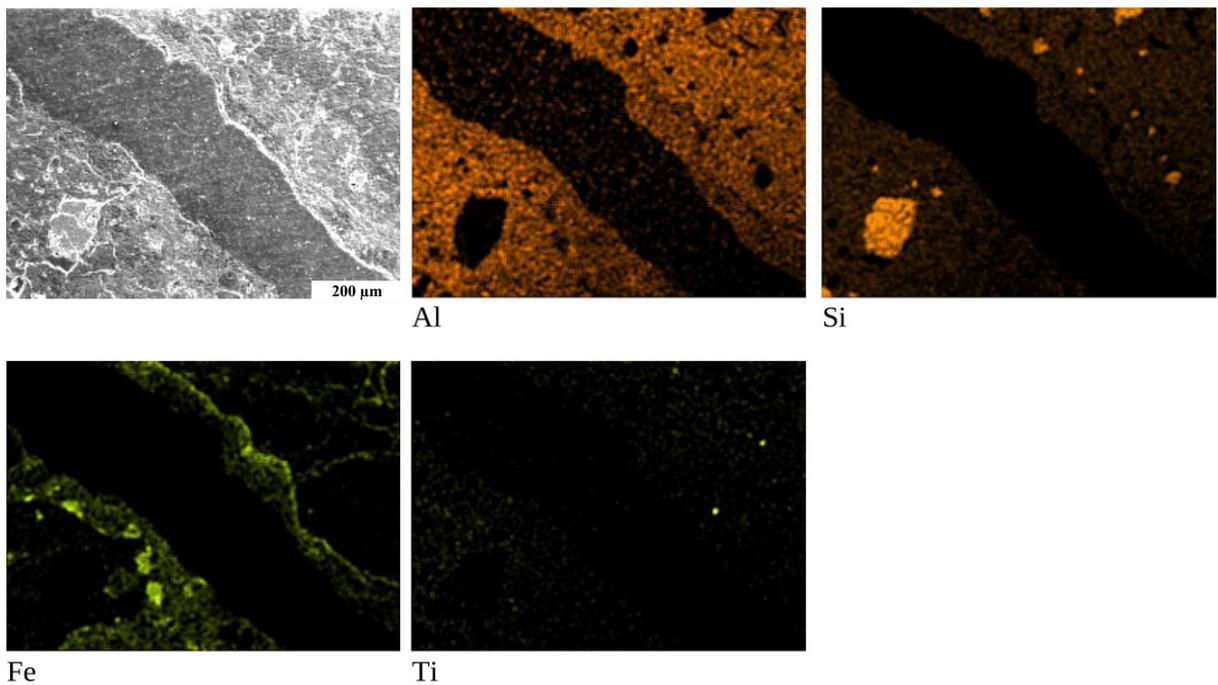


Figura 27 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elemental obtido por EDS de porosidade fissural com revestimento na matriz-S de P3-Btc1.

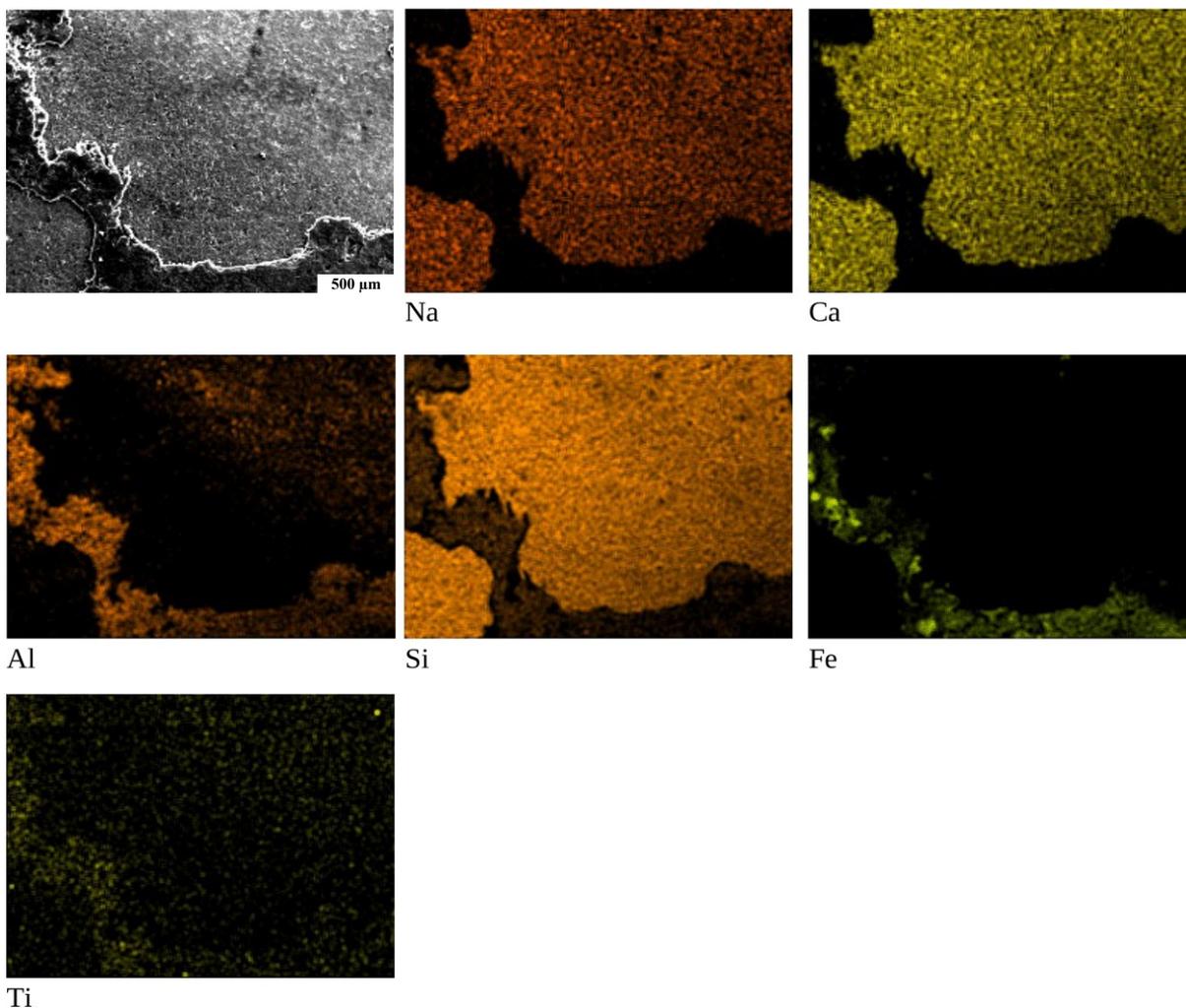


Figura 28 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elementar obtido por EDS de nódulo litorreliquial P3-Btc1.

Na laterita P4-Btc1, aproximadamente 35% da amostra é composta por material fino, 35% por material grosso e 30%, por poros.

O material grosso é pobremente selecionado, e constituído de 75% de quartzo, 5% de opacos (magnetita) (Figura 29a) e biotita e 20% de nódulos de Fe, com distribuição de base aleatória, não referida e não orientada, e não relacionada. A distribuição relativa dos grãos é enáulica.

Os grãos de quartzo possuem forma alongada a esférica, e subangular e arredondada, com bordas lisas e sem alteração aparente, com muito baixas frequências de grãos fraturados com preenchimento de material fino amarelo (LI) e de grãos com extinção ondulante, além de grãos de quartzo policristalinos.

A biotita foi identificada por sua birrefringência e a não-relação com a porosidade. Em alta magnificação, foi possível observar suave laminação referente à estrutura original do mineral, mas foi constatado avançado grau de alteração, apresentando material secundário de cor amarelada (Figura 29b).

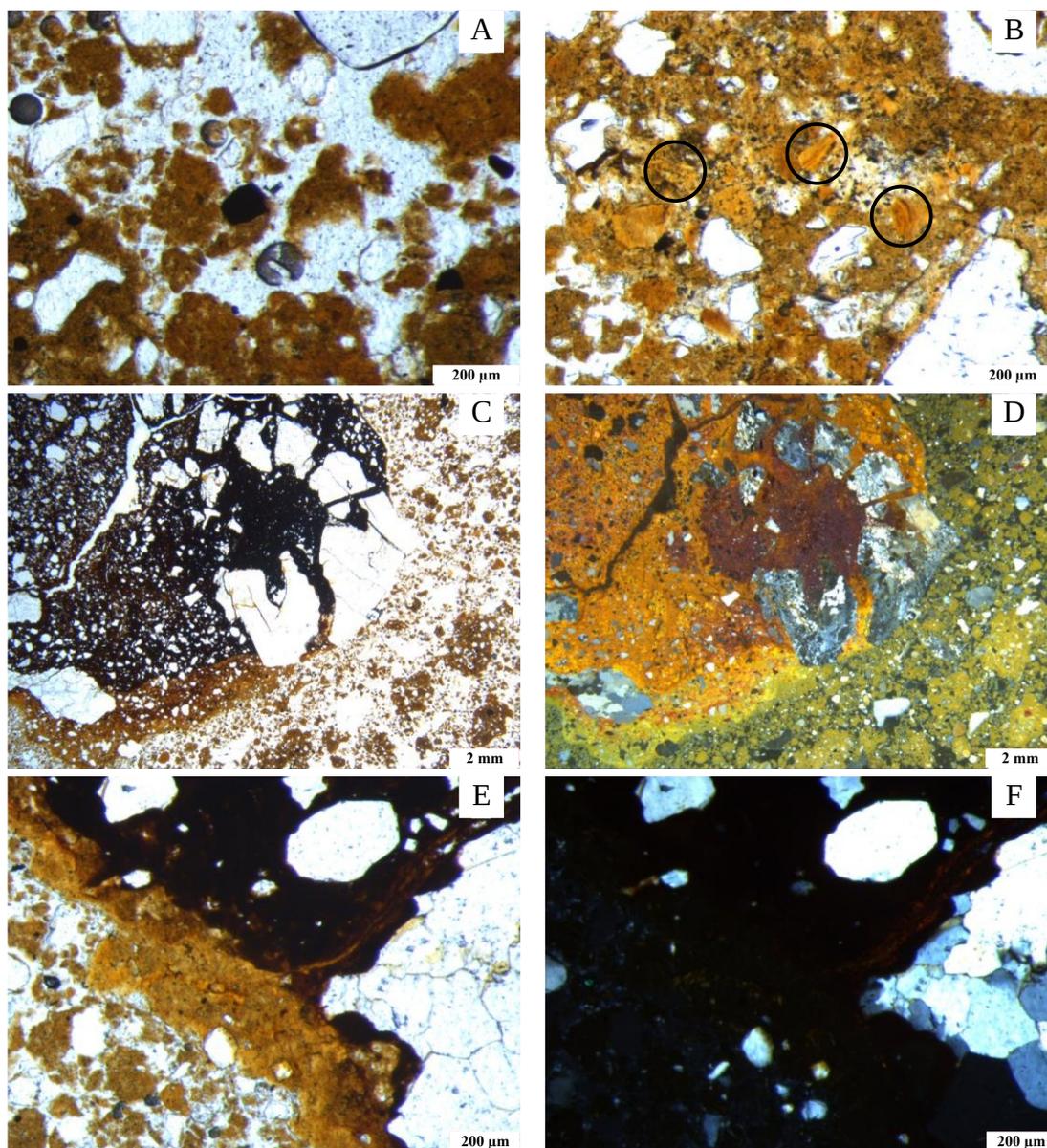


Figura 29 – Fotomicrografias da laterita P4-Btc1. (A) magnetita de hábito maciço e octaédrico, de caráter opaco (PPL); (B) biotitas laminadas e amareladas, demarcadas em preto (PPL); (C) e (D) nódulo de Fe com grãos de quartzo distintos da matriz-S e manchas caulíníticas no fundo matricial do núcleo (PPL e LI); (E) e (F) halo de alteração do nódulo com preenchimento denso e revestimento não laminado de argila pura, e quartzo policristalino no núcleo do nódulo (PPL e XPL).

O material fino é mineral, caulínítico-oxídico, de cor amarela (LT) e amarela (LI), de feição límpida e isótica. A fábrica-b é indiferenciada. Foi observada microestrutura de moderada pedalidade, granular não acomodada e com poros de empacotamento composto, de distribuição aleatória e não referida.

Os nódulos de Fe são do tipo halo, de cor vermelho-escuro (LT) e vermelha e amarela (LI), forma irregular e limites nítidos e proeminentes (LT) e difusos (LI), havendo baixa variabilidade entre os nódulos.

O núcleo dos nódulos é de cor vermelho-escuro (LT), sendo fortemente impregnados em baixa e alta magnificação, com grãos de quartzo no seu interior distintos em morfologia, frequência, alteração e seleção, daqueles da matriz-S adjacente, e fissuras e cavidades da dissolução de quartzo, além da presença de pequenas manchas esbranquiçadas caulínicas dispersas no fundo matricial do núcleo (Figura 29c,d) e de quartzo policristalino (Figura 29e,f).

O halo de alteração é amarelo (LT e LI), com limites nítidos e proeminentes (LT) e difusos (LI) para o núcleo, sendo moderadamente impregnados, com raras e pequenas áreas de birrefringência sugerindo ocorrência de preenchimento denso completo e revestimento, amarelo e não laminados, de argila pura, de extinção difusa ou ausente (Figura 29e,f).

O mapeamento microquímico de P4-Btc1 realizado em zona de nódulo (Figura 30) e de halo de alteração (Figura 31), não possibilita a fácil distinção entre seus componentes, sendo necessário recorrer às diferentes morfologias dos constituintes para distingui-los. O nódulo apresenta elevada intensidade de Fe e ligeira de Al. A matriz-S também não mostra altas concentrações de Al, tendo igualmente baixa concentração de Si, exceto quando na presença de grãos de quartzo. O halo de alteração é a zona que apresenta maior intensidade de Al, não apresentando quantidades significativas de Fe. Pontuações isoladas de Ti foram identificadas.

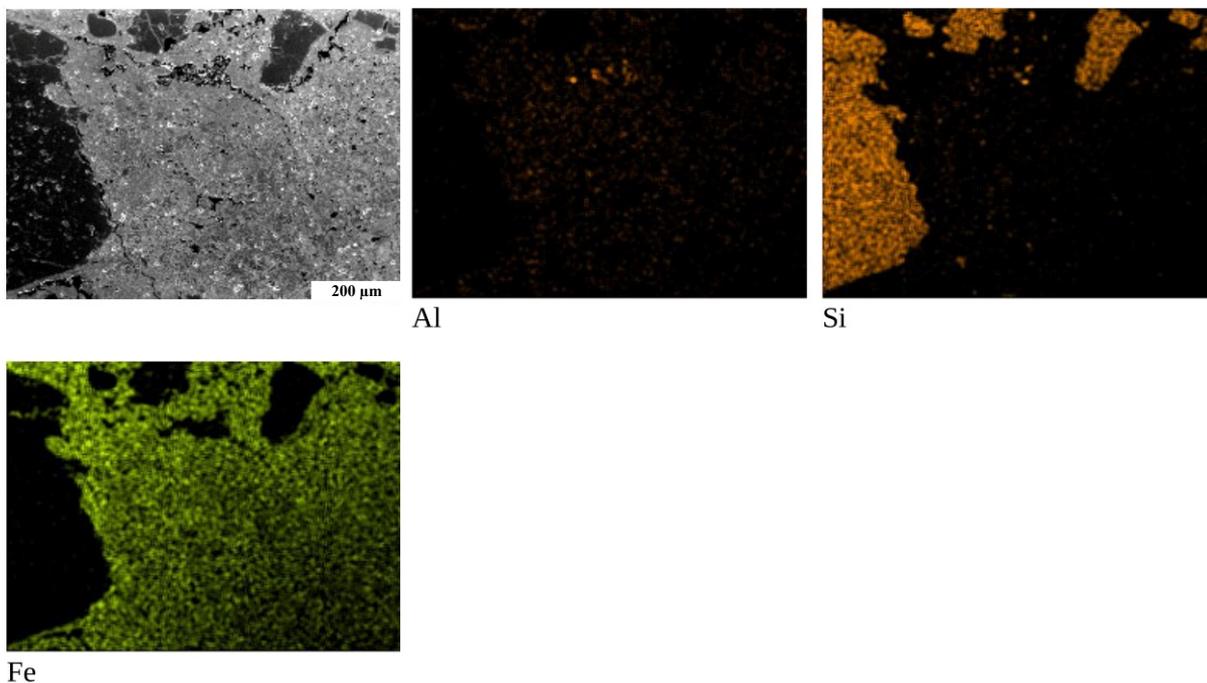


Figura 30 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elemental obtido por EDS de nódulo de Fe de P4-Btc1.

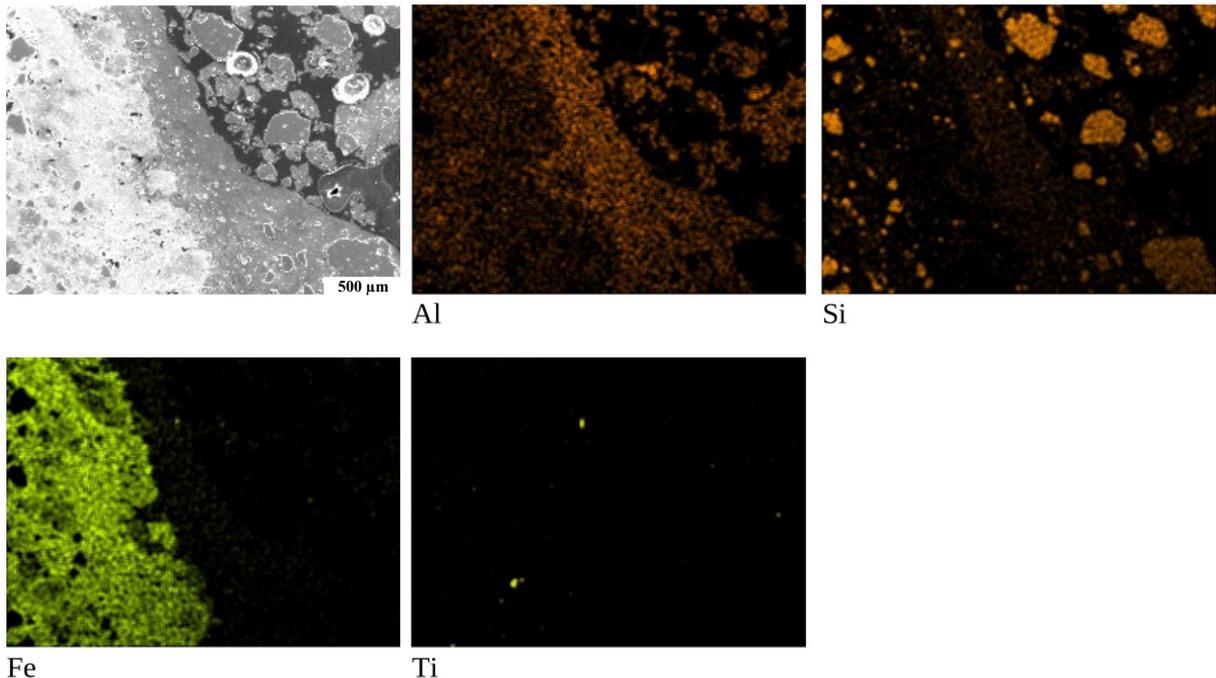


Figura 31 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elemental obtido por EDS de halo de alteração de nódulo de Fe e matriz-S de P4-Btc1.

A laterita LBF é constituída de aproximadamente 57% de material fino, 40% de material grosso e 3% de poros (Figura 32a,b).

O material grosso é moderadamente selecionado, sendo composto essencialmente por quartzo. A distribuição de base é aleatória, não referida e não orientada, e não relacionada. A distribuição relativa dos grãos é porfirica fechada. Os grãos de quartzo possuem forma alongada a esférica, e subangular e arredondada, com bordas lisas e muito baixas frequências de grãos fraturados com preenchimento de material fino vermelho (LI) e de grãos com extinção ondulante.

O material fino é mineral, de composição caulinítica-oxídica, cor preta (LT) e vermelha e amarela (LI), de feição *cloudy*, com manchas brancas cauliníticas, e isótica. Sob luz incidente, é possível observar “gotas” hematíticas vermelhas nas partes caulinizadas (brancas) e xantizadas (amarelas). A fábrica-b é indiferenciada. Não foram observadas microestruturas significativas. A porosidade da LBF é caracterizada por ser em cavidades irregulares e fissuras.

Hiporrevestimentos de óxidos de Fe típicos, opacos e de baixa variabilidade são observados, de cor preta (LT) e vermelha e amarela (LI), limites nítidos, forte impregnação tanto em baixa quanto em alta magnificação e contraste proeminente, sendo relacionados aos grãos de quartzo e poros, paralelos a estes (Figura 32c,d). Além disso, quase-revestimentos de óxidos de Fe, de características semelhantes aos hiporrevestimentos, foram observados apenas em luz incidente (Figura 32e,f). Preenchimentos densos completos e incompletos de óxidos de Fe não laminados de baixa variabilidade, cor preta (LT) e vermelha (LI), com espessura variante de

acordo com a porosidade fissural, limites nítidos e extinção ausente também foram observados.

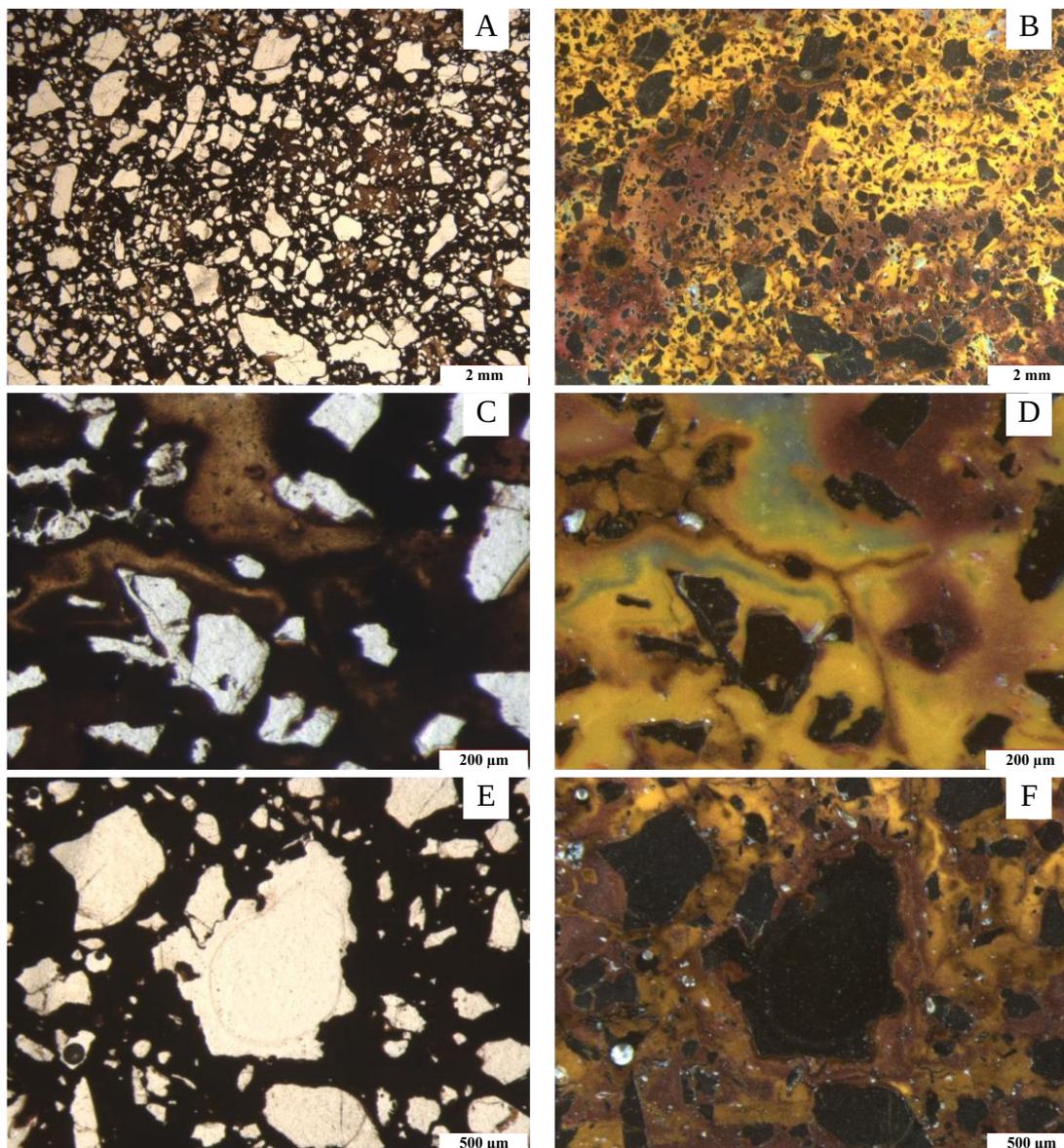


Figura 32 – Fotomicrografias da laterita LBF. (A) e (B) visadas generalizadas dos componentes de LBF (PPL e LI); (C) e (D) hiporrevestimentos e preenchimentos densos não laminados de óxidos de Fe (PPL e LI); (E) e (F) quase-revestimentos de óxidos de Fe (PPL e LI).

Na LBF, o mapeamento microquímico (Figura 33) revela características em comum àquelas observadas em P1-LMO e P2-LMO, com preenchimentos fissurais ricos em Fe e Al que permeiam a amostra, sendo que, em regiões de junção da porosidade fissural, há uma “proto”-nodulação com maior intensidade de Fe em comparação com as regiões de fissuras

individualizadas, que apresentam maior intensidade de Al. O V está amplamente disperso na amostra, e o Ti foi identificado como pequenas pontuações isoladas.

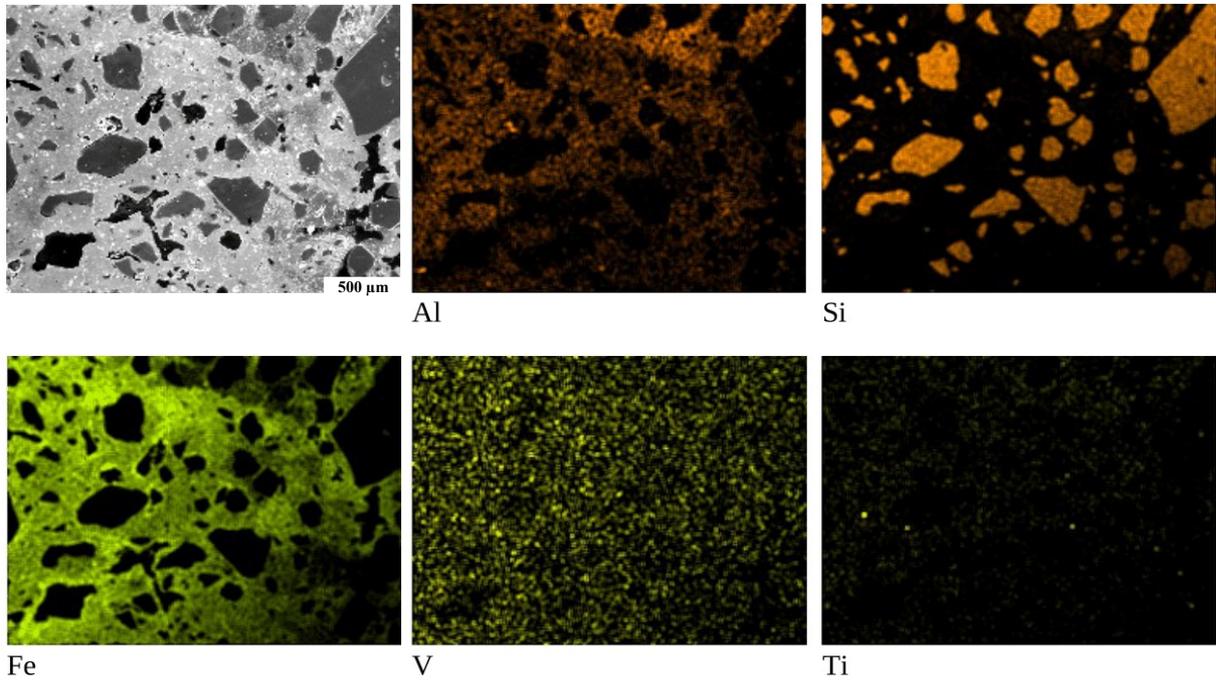


Figura 33 – Fotomicrografia MEV e mapeamento microquímico elemental obtido por EDS de preenchimentos fissurais de LBF.

5. DISCUSSÃO

5.1. Características das Lateritas

O enriquecimento em Fe observado nos materiais lateríticos é uma assinatura característica de materiais lateríticos de outras regiões do Brasil e também do mundo (Nahon, 1986; Tardy, 1993; Ollier & Pain, 1996; Beauvais, 1999; Heck et al., 1999; Adeola & Dada, 2017; Camêlo, 2017; Giovannini et al., 2017; Machado et al., 2021; Pereira et al., 2022). Há uma notável redução nos teores de Si e Al que integram a composição química das lateritas em relação aos demais horizontes dos solos, o que indica predomínio dos processos de plintização/laterização, ferralitização e dessilicização (Melo et al.; 2001; Kämpf & Curi, 2012). Os valores de perda por ignição (L.O.I.) superiores nas lateritas e nos horizontes superficiais de todos os solos estudados indicam maior ocorrência de elementos voláteis e matéria orgânica.

A presença de Ti e Zr em materiais lateríticos, como observado por Du et al. (2012), Jiang et al. (2018) e He et al. (2022), é devido à mobilização e reconcentração desses elementos em perfis lateríticos durante extremo intemperismo, sob condições ácidas e na presença de matéria orgânica, e avançada laterização. A menor concentração generalizada de ambos os elementos nas lateritas, em relação aos materiais de solo de outros horizontes e à matriz dos horizontes concrecionários, sugere que estes elementos, usualmente considerados pouco móveis (Linnen et al., 2005), foram mobilizados e reconcentrados em diferentes porções do solo. Sua quantificação em LBF, e a presença de V na microquímica, se deve à naturalmente elevada concentração, referente à composição química original das vulcânicas Abrolhos (Vieira et al., 2018), no protólito desta laterita.

Os valores observados da relação Fe_o/Fe_d , em sua grande maioria inferiores a 0,1, evidenciam o elevado grau de evolução dos perfis, indicando solos mais maduros e antigos (Tsaousidou et al., 2008). Os valores mais acentuados encontrados nos horizontes superficiais (P1-A, 0,141; P3-Ap, 0,191; P3-A, 0,181; P3-BAc, 0,096) corroboram a ação da matéria orgânica retardando a conversão de formas amorfas ou de baixa cristalinidade de óxidos de Fe em formas de maior cristalinidade (Schwertmann & Cornell, 1991), além de influenciar nos baixos valores da razão $Hm/(Hm+Gt)$ por dificultar a formação de hematita (Schwertmann & Taylor, 1989; Chesworth et al., 2008).

A constituição mineralógica observada nas frações do solo dos horizontes e lateritas é comum àquelas por outros autores (McFarlane, 1976; McFarlane, 1983; Tardy et al., 1991; Beauvais & Colin, 1993; Aleva, 1994; Camêlo et al., 2018b; Machado et al., 2021; Milagres et al., 2021; Pereira et al., 2022). A grande intensidade de picos indicativos de quartzo e caulinita está de acordo com a composição mineralógica predominante do material de origem, quartzo-feldspática, o Grupo Barreiras (Suguio & Nogueira, 1999; Vilas Boas et al., 2001; Lima, 2002; Schobbenhaus & Brito Neves, 2003).

A distinção mineralógica observada entre as frações do solo possibilita assinalar a atuação progressiva de processos de ferralitização e laterização na formação desses materiais (Melo et

al., 2001; Camêlo et al., 2017). A areia apresenta maior expressividade de picos indicativos da presença de minerais residuais resistentes, essencialmente quartzo, com pouca relevância de micas e caulinita; a fração silte apresenta uma maior representatividade de picos de minerais secundários, mas menos relevantes do que os picos de quartzo, evidenciando perda de cátions trocáveis e acúmulo de minerais residuais; e a argila apresenta maior expressividade de picos indicativos de minerais secundários, óxidos. A presença de caulinita de maneira generalizada é devido à natureza sedimentar detrítica heterogênea do material de origem (Camêlo et al., 2017; Camêlo et al., 2018a).

Os valores de DMC_{Gt10} estão de acordo com o observado por outros autores em solos brasileiros (Schwertmann & Kämpf, 1985; Melo et al., 2001; Carvalho Filho et al., 2015; Camêlo et al., 2017; Silva Filho et al., 2019). Contudo, os valores encontrados para DMC_{Gt11} nas lateritas foram superiores aos de DMC_{Gt10} . Para os demais horizontes, os valores de DMC_{Gt10} foram superiores aos de DMC_{Gt11} . Essa diferença resulta numa relação DMC_A com valores diferentes de 1 (inferiores, no caso das lateritas, e superiores, nos demais horizontes), em desacordo com a ideia geral da isodimensionalidade da goethita em seus três eixos cristalográficos (Schwertmann, 1988), como também exposto nas pesquisas de Camêlo et al. (2017) e Silva Filho et al. (2019), o que aponta para o predomínio de goethitas aciculares nos solos estudados (Schwertmann & Kämpf, 1985; Melo et al., 2001; Cornell & Schwertmann, 2003).

Nas lateritas, os únicos resultados superiores à DMC_{Gt} encontrados para DMC_{Hm} são aqueles referentes à direção d_{110} , enquanto que nos demais horizontes, a DMC_{Hm} é superior à DMC_{Gt} em todas as direções cristalográficas, como também observado por outros autores (Schwertmann & Kämpf, 1985; Melo et al., 2001; Carvalho Filho et al., 2015; Camêlo et al., 2017; Silva Filho et al., 2019). Mas ainda em contraste com a ideia geral de que os valores de DMC_{Hm} são generalizadamente superiores àqueles da goethita. Ademais, a relação DMC_B apresenta valores superiores a 1, indicando o predomínio de hematitas placóide nos solos estudados (Camêlo et al., 2017; Silva Filho et al., 2019).

A variação nos valores da ASE_{Gt} é concordante com o observado para ambientes pedogênicos (Carvalho Filho et al., 2015; Camêlo et al., 2017). Em geral, não foi possível estabelecer relação entre a redução do tamanho da goethita e a intensidade da SI: para as lateritas, essa relação é inexistente, ao passo que, nos demais horizontes do solo, a relação foi estabelecida, como destaca Schwertmann & Kämpf (1985).

Valores de ASE_{Hm} generalizadamente menores do que aqueles da goethita, exceção no perfil P4, onde ASE_{Hm} foi usualmente maior, também são observados por outros autores (Melo et al., 2001; Carvalho Filho et al., 2015; Camêlo et al., 2017). Além disso, a ausência de relação entre ASE_{Hm} e SI_{Hm} , assim como entre SI_{Hm} e DMC_{Hm} em todas as direções cristalográficas, aponta para grande variabilidade de fatores envolvidos na cristalinidade das hematitas dos solos estudados conforme também destacado por Camêlo et al. (2017).

Os valores de χ_{BF} encontrados estão na faixa de muito baixa suscetibilidade magnética, conforme proposto por Barbosa et al. (2021) para solos brasileiros. De acordo com Dearing

(1999), os materiais não apresentam valores que indiquem quantidade expressiva de minerais ferrimagnéticos em sua constituição mineralógica.

Os horizontes mais superficiais, em especial P3-Ap, P3-A, P3-BAc e P3-BAc-L, e a vizinhança das bancadas lateríticas inferiores (P1-Cr, P1-LMO, P2-Cr, P2-LMO) e as lateritas de P4, possuem valores mais elevados, em razão da pedogênese de minerais ferrimagnéticos. A formação de magnetita e maghemita no solo pode ocorrer por oxidação aérea da magnetita herdada do material-fonte (Camêlo et al., 2018a), caso das LMOs, LBF e horizontes Cr de P1 e P2, e lateritas de P4; ou pela neoformação destes minerais a partir de óxidos de Fe pedogênicos em ambientes redutores sob altas temperaturas, como em regiões incendiadas, sendo a expressividade magnética superior nos horizontes superficiais (Schwertmann & Fechter, 1984; Sousa et al., 2018).

Materiais de origem de cobertura detritica e heterogêneos, que apresentam naturalmente baixas concentrações de minerais ferrimagnéticos (Camêlo et al., 2018a), geram solos com propriedades magnéticas pouco expressivas, com baixos valores de χ_{BF} . Mesmo sendo resultado da laterização de uma litofaciologia sedimentar “misturada” às rochas correlacionadas ao vulcanismo Abrolhos (Vieira et al., 2018), a LBF também apresenta valores de suscetibilidade magnética muito baixos (Barbosa et al., 2021), evidenciando a predominância de cobertura sedimentar heterogênea como seu principal material-fonte.

Os valores de χ_{DF} , que indicam a forma e o predomínio das propriedades magnéticas dos grãos dos minerais ferrimagnéticos (Dearing, 1999; Camêlo et al., 2018a; Silva Filho et al., 2019), revelam distintos comportamentos magnéticos. As lateritas, em sua grande maioria (P1-LMO, P2-F, P2-LMO, P3-BAc-L, P3-Btc2-L e LBF), possuem partículas de propriedade multidomínio (MD), magnetita. Os horizontes do solo de P3 (P3-Ap, P3-A, P3-BAc, P3-Btc1 e P3-Btc2), por outro lado, são compostos por partículas de caráter superparamagnéticas (SP), evidenciando a neoformação de maghemita (Schwertmann & Fechter, 1984; Sousa et al., 2018). As demais amostras possuem mistura de partículas com diferentes propriedades magnéticas.

5.2. Formação e Evolução das Lateritas

A avaliação criteriosa dos resultados expõe distinções entre os Plintossolos Pétricos que devem ser levadas em consideração. Os solos foram originados a partir de processos de formação em comum, mas especificidades paleoambientais e, ou, geológicas locais durante a formação dos solos e das lateritas são responsáveis por controlar as variações de seus atributos.

A laterita LBF é aquela que apresenta maiores teores de Fe e micromorfologia mais distinta. A laterita LBF resulta da laterização de rochas correlacionadas litofaciologicamente com “misturas” na base da Formação Rio Doce, com rochas vulcânicas da Formação Abrolhos da Bacia do Espírito Santo, não sendo relacionada diretamente com o Grupo Barreiras (Vieira et al., 2018). Em campo, esta laterita é encontrada em porção inferior de uma exposição de

falésia de Tabuleiro Costeiro do Grupo Barreiras, estando estratigraficamente e topograficamente abaixo do início da exposição do Barreiras.

Os horizontes F dos solos P1 e P2 apresentam feições de xantização em halo de alteração do nódulo, que forma um córtex policíclico goethítico-hematítico através do processo de cortificação centrífuga e, ainda em P2-F, desenvolvimento de córtex de acreção (Delvigne, 1998), distinguindo claramente as zonas nodulares e pedogenizadas que formam a matriz-S ou o fundo matricial dos nódulos. Este processo de nucleação dos nódulos de Fe é um forte indicativo de elevada pedogênese (Stoops & Marcelino, 2010). Por outro lado, P1-LMO e P2-LMO possuem nódulos típicos ausentes de nucleação, como zonas maciças de mosqueados hematíticos formadas pela coalescência de preenchimentos hematíticos em porosidade fissural, e gotas hematíticas em matriz-S caulinitica-gibbsítica (Ambrosi et al., 1986), estando as zonas de xantização e com maior presença de goethita, restritas à porosidade em canal e cavitária.

Ademais, P1-F e P2-F possuem picos indicativos de goethita não observados em P1-LMO e P2-LMO, mas ainda assim apresentam a hematita como principal óxido de Fe, em especial nas LMOs, como confirmado pelos elevados valores da razão $Hm/(Hm+Gt)$.

O horizonte F de P2 (P2-F) possui maior teor de Si e menor de Al em relação à P2-LMO pois a ferralitização mais intensa ocorrente na primeira desintegrou a caulinita, tendo sido o quartzo pouco alterado, enquanto na segunda a maior presença de caulinita está ligada ao teor de Al, mas pouco influencia no teor de Si. Como exposto por Camêlo (2017), as variações nos teores de SiO_2 e Al_2O_3 são relacionadas, respectivamente, à: (1) abundância de quartzo; e (2) à presença de aluminossilicatos e óxidos de Al, como micas, caulinita e gibbsita, e substituições isomórficas de Fe por Al em goethitas. Isso indica que a atuação da pedogênese em P1-F e P2-F é superior à em P1-LMO e P2-LMO.

Os solos P1 e P2, com hematita como óxido de Fe predominante e apresentando menor valor de SI de Fe por Al, tem sua formação associada a paleoambiente sob condições de baixa umidade e, ou, a partir de uma porção do Grupo Barreiras com ferruginização mais intensa (Curi & Franzmeier, 1984; Fitzpatrick, 1988; Schwertmann, 1988; Schwertmann & Taylor, 1989; Beauvais, 1999; Kämpf & Curi, 2000; Chesworth et al., 2008; Kämpf et al., 2012). Os baixos valores de SI são explicados pela ocorrência de dois processos: (i) o efeito competitivo do Si pelo Al (Schwertmann & Kämpf, 1985); e (ii) a alta disponibilidade de Al no sistema (Camêlo et al., 2017). Com isso, em especial nas LMOs, infere-se uma preferência na formação de caulinita e gibbsita em detrimento à SI de Fe por Al, como detalhado também no mapeamento microquímico. Também, a presença generalizada de V em P1-F e P2-F, elemento com alta afinidade geoquímica pelo Fe, é outro fator responsável por reduzir a SI de Fe por Al.

Ainda, pode-se inferir quanto à geocronologia de intemperismo e formação dos óxidos de Fe estudados ao avaliar sua DMC. Em P1 e P2, condições mais secas durante a formação das lateritas possibilitaram que cristais bem desenvolvidos tanto de goethita quanto hematita fossem formados, contudo o caráter poligenético do solo, com condições atuais mais úmidas

no sudeste, ocasiona em cristais de ambos os minerais tendo seu desenvolvimento desfavorecido nos horizontes, pela dissolução ocasionada por ciclos de umedecimento (Schwertmann, 1985; Schwertmann, 1988).

A ausência de distinção morfológica e microquímica entre os diferentes nódulos individuais e entre o material fino que compõe os nódulos e a matriz-S, a semelhança entre o material grosso, como o quartzo, no interior do nódulo e na matriz-S, e o predomínio de feições hematíticas (impregnações), indicam que o principal processo de acúmulo de Fe nas lateritas (horizontes F e LMOs) de P1 e P2 é o de enriquecimento relativo, ou residual, que forma lateritas autóctones ou verdadeiras (McFarlane, 1976; Muller et al., 1981; Delvigne, 1998; Aleva, 1994; Widdowson, 2007; Stoops & Marcelino, 2010; Augustin et al., 2013; Camêlo, 2017).

Com o contínuo aporte vertical de ferro do material de origem, como constatado em campo por canais de ascensão de Fe (Figura 34), a cimentação, ou coalescência, de nódulos foi responsável por formar as distintas bancadas lateríticas LMO e F (Stoops & Marcelino, 2010). Tais canais estão intimamente ligados à neotectônica que controla a configuração do domínio de Tabuleiros Costeiros do Grupo Barreiras e a variabilidade da ferruginização de suas diferentes porções, ora mais ferruginosas, ora menos (Nunes & Silva, 2011; Rossetti et al., 2012) (Figura 34a), sendo um importante mecanismo de controle da ocorrência de bancadas lateríticas contínuas e dos Plintossolos Pétricos Litoplínticos presentes neste domínio geomorfológico.

Em P3 e P4, é possível observar feições de maior degradação dos nódulos, como preenchimentos e revestimentos de argila pura em canais, cavidades e fissuras, xantização do fundo matricial dos nódulos e halos de alteração nodular preenchidos e revestidos por argila pura (Stoops & Marcelino, 2010). Todas estas feições são fortes indicadores de avançada degradação das lateritas, com a fragilização dos nódulos, que torna os materiais friáveis e quebradiços, que fragmentam nas áreas de porosidade intranodulares, e possibilita a argiluviação, identificada pela presença de argila pura revestindo e preenchendo a porosidade internodular e halos.

As lateritas concrecionárias de P3 e P4 apresentam picos de hematita e de caulinita menos intensos, enquanto a expressividade da goethita é mais acentuada em seus planos 110 e 111, indicando que, combinado aos mais baixos valores obtidos pela razão $Hm/(Hm+Gt)$, a goethita é o óxido de Fe predominante. Camêlo (2017) também observou assembleias mineralógicas distintas em seus estudos com diferentes duricrusts ferruginosos na Serra do Espinhaço Meridional, resultado de materiais de origem com mineralogia e química distintas.

Assim, os solos P3 e P4 estão possivelmente associados (i) a condições paleoambientais mais úmidas, (ii) a uma porção mais empobrecida em Fe do Barreiras e, ou, (iii) a dissolução preferencial da hematita, sendo solos mais antigos e com suas lateritas em estágio de degradação mais avançada (Curi & Franzmeier, 1984; Schwertmann, 1988; Beauvais, 1999; Kämpf & Curi, 2000; Chesworth et al., 2008). Os valores mais elevados de SI indicam que, havendo disponibilidade de Al no sistema (Schwertmann & Kämpf, 1985), sendo o ambiente

mais ácido e úmido, com a atividade de Si controlada predominantemente pela baixa dissolução de quartzo (Camêlo, 2017), o Al é alocado na estrutura cristalina da goethita, resultando numa SI de Fe por Al mais intensa, conforme observado também na microquímica. Beauvais (1999) ainda ressalta que SI mais elevadas em perfis lateríticos podem ser explicadas por mecanismos de acumulação absoluta, a partir da degradação de materiais lateríticos prévios.

Em relação à geocronologia de intemperismo para P3 e P4 ao avaliar a DMC dos óxidos de Fe, entende-se que condições mais úmidas durante a formação das lateritas possibilitaram o bom desenvolvimento apenas dos cristais de goethita, e com as atuais condições mais secas do nordeste, goethita e, especialmente, hematita tem seu desenvolvimento favorecido nos horizontes, pois a dissolução desses minerais em ciclos de umedecimento é reduzida (Schwertmann, 1985; Schwertmann, 1988).

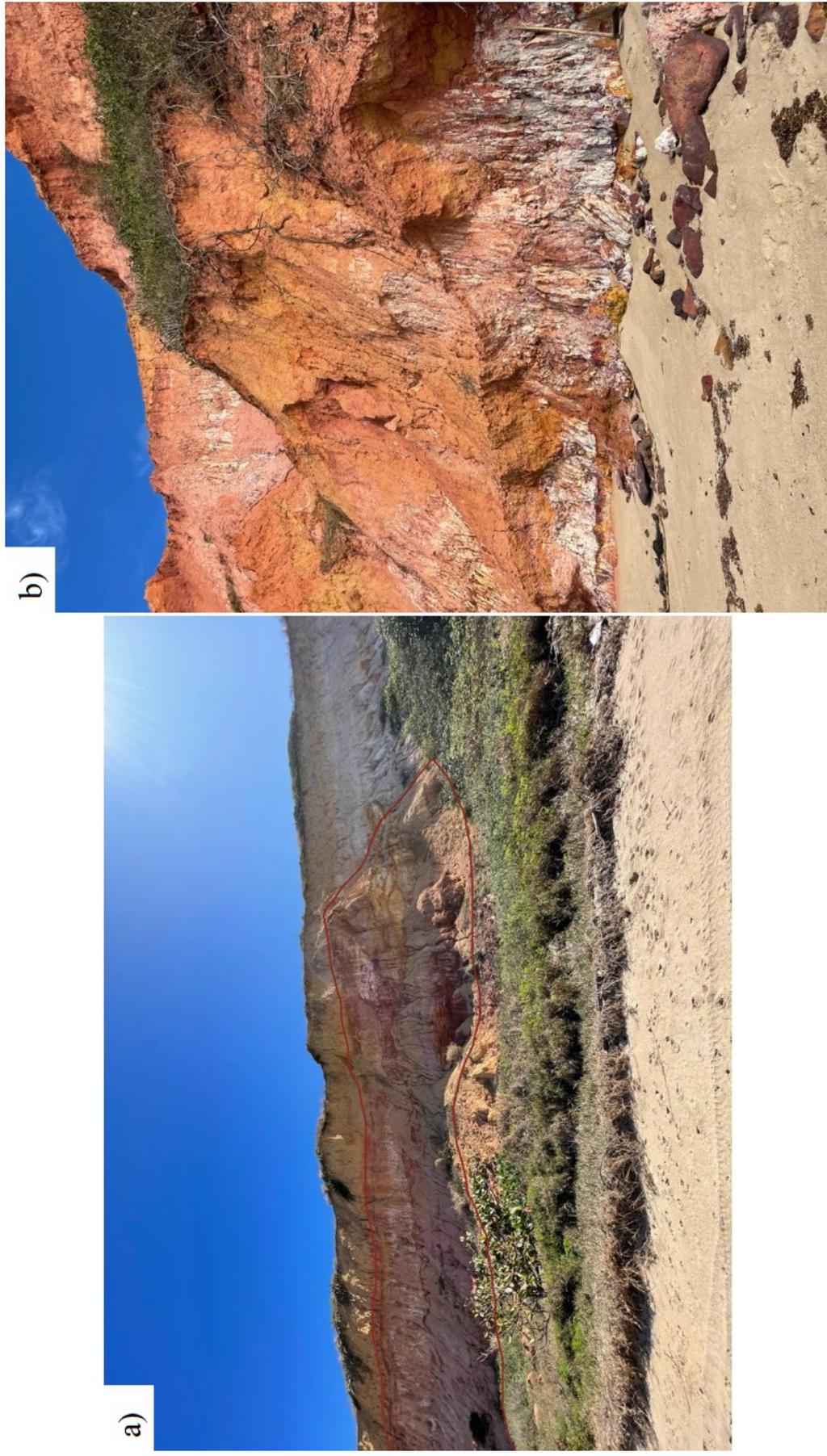


Figura 34 – Canais de ascensão de Fe em falésia do Grupo Barreiras. a) Diferentes porções da falésia, onde é possível observar porção mais ferruginizada e relação entre a presença de canais de ascensão e a ocorrência de bancadas lateríticas, delimitados em vermelho à esquerda, e porção menos ferruginizada, à direita; b) fotografia aproximada dos canais de ascensão de Fe.

A presença de nódulos de Fe e litorreliquiais feldspáticos em P3, ambos os tipos com moderada variabilidade, e a distinção morfológica entre os grãos de quartzo intranodulares e aqueles da matriz-S juntamente à maior presença de feições goethíticas e de preenchimentos aluminosos nos nódulos de P3 e P4, são indicativos de que há maior influência dos processos de acúmulo de Fe absoluto na laterização nestes perfis do que em P1 e P2, formando materiais mais próximos às lateritas alóctones ou falsas por meio do transporte lateral detrítico e, ou, iônico do Fe (McFarlane, 1976; Delvigne, 1998; Aleva, 1994; Widdowson, 2007; Stoops & Marcelino, 2010; Augustin et al., 2013; Camêlo et al., 2018b). A ocorrência de nódulos litorreliquiais de composição química com Si, Na, Ca e Al impregnados por óxidos de Fe, indica origem distinta, prévia, aos nódulos de Fe, sendo sua composição possivelmente associada aos feldspatos (plagioclásios) do material de origem. A constatação de magnetita e biotita em P4 é um forte indicativo da contribuição detrítica de Fe nas lateritas, externas ao contexto geológico do Grupo Barreiras, pertencentes aos gnaisses charnockíticos do Complexo Caraíba (Dalton de Souza et al., 2003), que podem ter atuado como fonte de Fe.

As mudanças climáticas nos últimos 25 milhões de anos no Brasil evidenciam três momentos com predomínio de condições ambientais distintas na costa brasileira: entre 25-18 Ma, tropical-equatorial, com o início da sedimentação Barreiras; entre 18-5 Ma, tropical úmido, com a continuação e término da sedimentação Barreiras e formação de solos lateríticos sobrepondo tais sedimentos; e entre 5 Ma e o Recente, condições secas, com a sedimentação de depósitos costeiros. Aos materiais que constituem o registro desses momentos, Rossetti (2001), em seu estudo da evolução sedimentar cenozoica no nordeste do Pará, dá o nome de sequências (A, B e C, respectivamente). Dessa forma, é possível demarcar que as lateritas do sudeste (P1 e P2), mais recentes e de clima mais seco, foram formadas na transição entre as sequências B e C, enquanto que as do nordeste (P3 e P4), mais antigas e de clima mais úmido, são do fim da Sequência B.

6. CONCLUSÃO

As lateritas e os Plintossolos Pétricos de Tabuleiros Costeiros do Grupo Barreiras possuem como principal fonte de ferro para sua formação os sedimentos silicáticos ferruginizados do Grupo Barreiras. O domínio geomorfológico de Tabuleiros Costeiros passou por processos pedogenéticos de ferralitização e laterização em comum, responsáveis por controlar a formação dos Plintossolos Pétricos.

Entretanto, devido à grande heterogeneidade do Grupo Barreiras, ora mais ferruginoso, ora menos, friabilidade generalizada e vasta extensão, características e feições distintas entre os materiais revelam que, ao longo da área de domínio dos Tabuleiros Costeiros no litoral brasileiro, a atuação desses processos ocorreu de maneira heterogênea, devido à paleoclimas locais distintos, mais secos no sudeste e úmidos no nordeste. Além da desigual contribuição de Fe do material de origem, mais intensa em P1 e P2 e menos em P3 e P4, e evolução pedogenética, levando à formação de materiais lateríticos com características morfológicas, mineralógicas e geoquímicas notavelmente distintas.

O processo de acumulação de Fe e formação das lateritas predominante é o relativo (residual), autóctone, em especial em P1 e P2, mas com fortes indícios da contribuição de processos de acúmulo absoluto, alóctone, em P3 e P4. A presença de canais de ascensão de Fe em falésias do Grupo Barreiras parece estar ligada à ocorrência e distribuição de Plintossolos Pétricos com camadas lateríticas contínuas nos Tabuleiros Costeiros, mostrando-se ser um importante mecanismo no aporte vertical, conseqüentemente no acúmulo residual, de Fe a partir do material de origem.

7. REFERÊNCIAS

- ADEOLA, A.J.; DADA, R.G. Mineralogical and geochemical trends in lateritic weathering profiles on basement rocks in Awa-Oru Ijebu and its environment, Southwestern Nigeria. *Global Journal of Geological Sciences*, 15:1-11, 2017.
- ALEVA, G.J.J. Laterites. Concepts, geology, morphology and chemistry. Wageningen: ISRIC, 1994. 169p.
- 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.
- AMADOR, E.S.; DIAS, G.T.M. Considerações preliminares sobre depósitos do Terciário Superior no norte do Espírito Santo. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 50(1):121-122, 1978.
- AMBROSI, J.P.; NAHON, D.; HERBILLON, A.J. The epigenetic replacement of kaolinite by hematite in laterite. Petrographic evidence and the mechanisms involved. *Geoderma*, 37:283-294, 1986.
- 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.
- ARAÍ, M.A. A grande elevação eustática do Mioceno e sua influência na origem do Grupo Barreiras. *Geologia USP. Série Científica*, 6(2):1-6, 2006.
- AUGUSTIN, C.H.R.R.; LOPES, M.R.S.; SILVA, S.M. Lateritas: um conceito ainda em construção. *Revista Brasileira de Geomorfologia*, 14(3):241-257, 2013.
- BARBOSA, J.Z.; POGGERE, G.; SILVA, S.H.G.; MANCINI, M.; MOTTA, A.C.V.; MARQUES, J.J.G.S.M.; CURI, N. National-scale spatial variations of soil magnetic susceptibility in Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 108:103191, 2021.
- BÁRDOSSY, G.; ALEVA, G.J.J. Lateritic Bauxites. Amsterdam: Elsevier, 1990. 619p.
- BEAUVAIS, A. Geochemical balance of lateritization processes and climatic signatures in weathering profiles overlain by ferricretes in Central Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63:3939-3957, 1999.
- BEAUVAIS, A.; COLIN, F. Formation and transformation processes of iron duricrust systems in tropical humid environment. *Chemical Geology*, 106:77-101, 1993.
- BEAUVAIS, A.; ROQUIN, C. Petrological differentiation patterns and geomorphic distribution of ferricretes in Central Africa. *Geoderma*, 73:63-82, 1996.
- BEAUVAIS, A.; TARDY, Y. Formation et dégradation des cuirasses ferrugineuses sous climat tropical humide, à la lisière de la forêt équatoriale. *Académie Des Sciences*, 313(2):1539-1545, 1991.
- BIGARELLA, J.J. The Barreiras Group in Northeastern Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 47:366-392, 1975.
- BIGARELLA, J.J.; ANDRADE, G.O. Considerações sobre a estratigrafia dos sedimentos Cenozóicos em Pernambuco (Grupo Barreiras). *Arquivos do Instituto de Ciências da Terra*, 2:2-14, 1964.
- BRANNER, J.C. Geology along the Pernambuco coast south of Recife. *GSA Bulletin*, 13:58-92, 1902.

- BRASIL. Projeto Radambrasil Volume 32, Levantamento de Recursos Naturais – Folha SF.23/24 Rio de Janeiro/Vitória. Rio de Janeiro: IBGE, 1983. 775p.
- BRASIL. Projeto Radambrasil Volume 34, Levantamento de Recursos Naturais – Folha SE.24 Rio Doce. Rio de Janeiro: IBGE, 1987. 544p.
- BULLOCK, P.; FEDEROFF, N.; JONGERIUS, A.; STOOPS, G.; TURSINA, T. Handbook for soil thin section description. London: Waine Research Publications, 1985. 152p.
- BROWN, D.J.; HELMKE, P.A.; CLAYTON, M.K. Robust geochemical indices for redox and weathering on a granitic laterite landscape in Central Uganda. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(15):2711-2723, 2003.
- CAMÊLO, D.L. Duricrusts ferruginosos da Serra do Espinhaço Meridional (MG) e suas relações com a evolução da paisagem. 93 f. 2017. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba.
- CAMÊLO, D.L.; KER, J.C.; FONTES, M.P.F.; CORRÊA, M.M.; COSTA, A.C.S.; MELO, V.F. Pedogenic Iron Oxides in Iron-Rich Oxisols Developed from Mafic Rocks. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 41:e0160379, 2017.
- CAMÊLO, D.L.; KER, J.C.; FONTES, M.P.F.; COSTA, A.C.S.; CORRÊA, M.M.; LEOPOLD, M. Mineralogy, magnetic susceptibility and geochemistry of Fe-rich Oxisols developed from several parent materials. *Scientia Agricola*, 75(5):410-419, 2018a.
- CAMÊLO, D.L.; GILKES, R.J.; LEOPOLD, M.; SILVA, A.C.; VIDAL-TORRADO, P. The application of quartz grain morphology measurements to studying iron-rich duricrusts. *Catena*, 170:397-408, 2018b.
- CAMPOS, E.; SILVA, A. O Grupo Barreiras na região de Natal. *Univ. Fed. Rio Grande do Norte, Inst. Antropol., relat. comun., Geol.*, 1965. 4p.
- CARVALHO FILHO, A.; INDA, A.V.; FINK, R.J.; CURI, N. Iron oxides in soils of different lithological origins in Ferriferous Quadrilateral (Minas Gerais, Brazil). *Applied Clay Science*, 118:1-7, 2015.
- CHESWORTH, W.; PEREZ-ALBERTI, A.; ARNAUD, E.; MOREL-SEYTOUX, H.J.; SCHWERTMANN, U. Iron oxides. In: CHESWORTH, W., eds. *Encyclopedia of Soil Science. Encyclopedia of Earth Sciences Series*. Dordrecht: Springer, 363-369, 2008.
- COOPER, M.; CASTRO, S.S.; COELHO, M.R. Micromorfologia do solo. In: TEIXEIRA, P.C.; DONAGEMMA, G.K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W.G., eds. *Manual de Métodos de Análise de Solo*. Brasília, DF: Embrapa, 3:527-564, 2017.
- CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. *The Iron Oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. 2. ed. Weinheim: Wiley-VHC Verlag GmbH and Co. KGaA, 2003.
- COSTA, J.B.S.; BEMERGUY, R.L.; HASUI, Y.; BORGES, M.S.; FERREIRA JÚNIOR, C.R.P.; BEZERRA, P.E.L.; COSTA, M.L.; FERNANDES, J.M.G. Neotectônica da Região Amazônica: aspectos tectônicos, geomorfológicos e deposicionais. *Geonomos*, 4(2):23-44, 1996.
- CUI, Z.; LI, D.; LIU, G.; FENG, J.; ZHANG, W. Characteristics and planation surface formation environment of the red weathering crust in Hunan, Guangxi, Yunnan, Guizhou and Tibet. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 44:162-175, 2001.

- CURI, N.; FRANZMEIER, D.P. Toposequence of Oxisols from the Central Plateau of Brazil. *Soil Science Society of America Journal*, 42(2):341-346, 1984.
- DALTON DE SOUZA, J.; KOSIN, M.; MELO, R.C.; SANTOS, R.A.; TEIXEIRA, L.R.; SAMPAIO, A.R.; GUIMARÃES, J.T.; VIEIRA BENTO, R.; BORGES, V.P.; MARTINS, A.A.M.; ARCANJO, J.B.; LOUREIRO, H.S.C.; ANGELIM, L.A.A. *Mapa Geológico do Estado da Bahia*. Salvador: CPRM, 2003.
- DEARING, J. *Environmental magnetic susceptibility: Using the Bartington MS2 System*. 2. ed. Kenilworth: Chi Publishing, 1999. 43p.
- DELVIGNE, J.E. *Atlas of Micromorphology of Mineral Alteration and Weathering*. Ottawa: Mineralogical Association of Canada, 1998. 494p.
- DEMATTÊ, J.A.M.; VASQUES, G.M.; CORRÊA, E.A.; ARRUDA, G.P. Fotopedologia, espectroscopia e sistema de informação geográfica na caracterização de solos desenvolvidos do Grupo Barreiras no Amapá. *Bragantia*, 71(3):438-446, 2012.
- DU, X.; RATE, A.W.; MARY GEE, M.A. Redistribution and mobilization of titanium, zirconium and thorium in an intensely weathered lateritic profile in Western Australia. *Chemical Geology*, 330-331:101-115, 2012.
- DUARTE, M.N.; CURI, N.; PÉREZ, D.V.; KÄMPF, N.; CLAESSEN, M.E.C. Mineralogia, química e micromorfologia de solos de uma microbacia nos tabuleiros costeiros do Espírito Santo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 35(6):1237-1250, 2000.
- EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Levantamento de reconhecimentos de solos do estado do Espírito Santo. *Boletim Técnico*, 45, 1978.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. In: 4 Reunião de classificação, correlação e aplicação de levantamento de solos. Rio de Janeiro: Anais..., 1995. 157p.
- FITZPATRICK, R.W. Iron compounds as indicators of pedogenic processes: examples from the Southern Hemisphere. In: STUCKI, J.W.; GOODMAN, B.A.; SCHWERTMANN, U., eds. *Iron in soils and clay minerals*. NATO ASI Series, vol 217. Dordrecht: Springer, 351-396, 1988.
- FORTUNATO, F.F. *Sistemas pedológicos nos Tabuleiros Costeiros do litoral norte do estado da Bahia: uma evolução controlada por duricrostas preexistentes, neotectônica e mudanças paleoclimáticas do Quaternário*. 266 f. 2004. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador.
- GHIGNONE, J.I. *Geologia dos sedimentos fanerozoicos do Estado da Bahia – Textos Básicos*. Salvador, BA, Secretária de Minas e Energia/CPM, 1:24-117, 1979.
- GIOVANNINI, A.L.; BASTOS NETO, A.C.; PORTO, C.G.; PEREIRA, V.P.; TAKEHARA, L.; BARBANSON, L.; BASTOS, P.H.S. Mineralogy and geochemistry of laterites from the Morro dos Seis Lagos Nb (Ti, REE) deposit (Amazonas, Brazil). *Ore Geology Reviews*, 88:461-480, 2017.
- GUERREIRO, Q.L.M.; OLIVEIRA JÚNIOR, R.C.; SANTOS, G.R.; RUIVO, M.L.P.; BELDINI, T.P.; CARVALHO, E.J.M.; SILVA, K.E.; GUEDES, M.C.; SANTOS, P.R.B. Spatial variability of soil physical and chemical aspects in a Brazil nut tree stand in the Brazilian Amazon. *African Journal of Agricultural Research*, 12(4):237-250, 2017.
- HASUI, Y.; COSTA, J.B.S. Neotectônica: Fundamentos, Métodos e Técnicas de Análise. In: *SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DA AMAZÔNIA: notas de curso*. Belém: Anais..., 1996. 20p.

- HE, X.; MA, J.; WEI, G.; WANG, Z.; ZHANG, L.; ZENG, T.; ZHANG, Z. Mass-dependent fractionation of titanium stable isotopes during intensive weathering of basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 579:117347, 2022.
- HECK, R.J.; MERMUT, A.R.; SANTOS, M.C. Iron oxides in plinthic soils on sedimentary deposits in northeastern Brazil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 23:651-660, 1999.
- HORBE, A.M.C.; COSTA, M.L. Relações genéticas entre latossolos e crostas lateríticas aluminosas e alumino-ferruginosas na região de Paragominas, Pará. *Revista Brasileira de Geografia*, 29(4):497-504, 1999.
- JACOMINE, P.K.T. Distribuição geográfica, características e classificação dos solos coesos dos Tabuleiros. In: REUNIÃO TÉCNICA SOBRE OS SOLOS DOS TABULEIROS COSTEIROS: pesquisa e desenvolvimento para os tabuleiros costeiros. Cruz das Almas: Anais..., 13-26, 1996.
- JIANG, K.; QI, H.W.; HU, R.Z. Element mobilization and redistribution under extreme tropical weathering of basalts from the Hainan Island, South China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 158:80-102, 2018.
- KÄMPF, N.; CURTI, N. Óxidos de ferro: Indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V.V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R., eds. Tópicos em ciência do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1:107-138, 2000.
- KÄMPF, N.; CURTI, N. Formação e Evolução do solo (Pedogênese). In: KER, J. C.; CURTI, N.; SCHAEFER, C. E. G. R.; VIDAL-TORRADO, P., eds. *Pedologia: Fundamentos*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2012.
- KÄMPF, N.; MARQUES, J.J.; CURTI, N. Mineralogia de solos brasileiros. In: KER, J. C.; CURTI, N.; SCHAEFER, C. E. G. R.; VIDAL-TORRADO, P., eds. *Pedologia: Fundamentos*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2012.
- KAUTZ, C.Q.; MARTIN, C.E. Chemical and physical weathering in New Zealand's Southern Alps monitored by bedload sediment major element composition. *Applied Geochemistry*, 22(8):1715-1735, 2007.
- KING, L.C. A Geomorfologia do Brasil Oriental. *Revista Brasileira de Geografia*, 18(2):147-265, 1956.
- LAMEGO, A.R. O homem e o brejo. Rio de Janeiro: Biblioteca Geográfica Brasileira, Serviço Gráfico do IBGE, 1945. 204p.
- LIMA, C.C.U. Caracterização sedimentológica e aspectos do Grupo Barreiras no litoral sul do estado da Bahia. 141 f. 2002. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador.
- LINNEN, R.L.; SAMSON, L.; BREAKS, F.W., (eds). *Rare-element Geochemistry and Mineral Deposits*. Ontario: Geological Association of Canada, 2005. 325p.
- MABESOONE, J.M.; CAMPOS, E.; SILVA, A.; BEURLIN, K. Estratigrafia e origem do Grupo Barreiras em Pernambuco, Paraíba e Rio Grande do Norte. *Revista Brasileira de Geociências*, 2:173-190, 1972.
- MACHADO, H.A.; OLIVEIRA, F.S.; OLIVEIRA, C.V. Gênese e inserção na paisagem das couraças ferruginosas (cangas) no maciço da Pedra Rachada, Quadrilátero Ferrífero, MG. *Revista Brasileira de Geomorfologia*, 22(1):79-102, 2021.

- MAIGNIEN, R. Review of research on Laterites. *Natural Resources Research*, UNESCO IV, 1966. 148p.
- McFARLANE, M.J. *Laterite and Landscape*. London: Academic Press, 1976.
- McFARLANE, M.J. Laterites. In: GOUDIE, A.; PYE, K., eds. *Chemical Sediments and Geomorphology*. London: Academic Press, 7-58, 1983.
- McKEAGUE, J.A.; DAY, J.H. Dithionite and oxalate – extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 46:13-22, 1966.
- MEDEIROS, R.A.; PONTE, F.C. *Roteiro geológico da Bacia do Reconcavo (Bahia)*. Salvador, BA, PETROBRAS/SEPES/DIVEN/BA, 1981. 63p.
- MEHRA, J.P.; JACKSON, M.L. Iron oxides removal from soils and clays by a dithionite-citrate-bicarbonate system buffered with bicarbonate sodium. *Clays and Clay Minerals*, 7:317-327, 1960.
- MELO, V.F.; FONTES, M.P.F.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 25:19-32, 2001.
- MELO, V.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; SINGH, B.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F. Propriedades químicas e cristalográficas da caulinita e dos óxidos de ferro em sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 26:53-64, 2002.
- MILAGRES, A.R.; OLIVEIRA, F.S.; VARAJÃO, A.F.D.C.; VARAJÃO, C.A.C. Ferruginous duricrusts associated with diamond occurrences in the Diamantina Plateau, south Espinhaço Range, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 111:103503, 2021.
- MONTEIRO, H.S.; VASCONCELOS, P.M.; FARLEY, K.A.; SPIER, C.A. MELLO, C.L. (U–Th)/He geochronology of goethite and the origin and evolution of cangas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 131:267-289, 2014.
- MORAES RÊGO, L.F. *A geologia do petróleo no Estado de São Paulo*. Boletim do Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil, 46:1-110, 1930.
- MORAIS, R.M.O.; MELLO, C.L.; COSTA, F.O.; SANTOS, P.F. Fácies Sedimentares e Ambientes Depositionais Associados aos Depósitos da Formação Barreiras no Estado do Rio de Janeiro. *Geologia USP. Série Científica*, 6(2):19-30, 2006.
- MORAIS NETO, J.M.; ALKMIN, F.F. A deformação das coberturas terciárias do planalto da Borborema (PB-RN) e seu significado tectônico. *Revista Brasileira de Geociências*, 31(1):95-106, 2001.
- MOURA-LIMA, E.N.; SOUSA, M.O.L.; BEZERRA, F.H.R.; AQUINO, M.R.; VIEIRA, M.M.; LIMA-FILHO, F.P.; FONSECA, V.P.; AMARAL, R.F. Sedimentação e Deformação Tectônica Cenozoicas na Porção Central da Bacia Potiguar. *Geologia USP. Série Científica*, 10(1):15-28, 2010.
- MULLER, D.; BOCQUIER, G.; NAHON, D.; PAQUET, H. Analyse des différenciations minéralogiques et structurales d'un sol ferrallitique à horizons nodulaires du Congo. *Cahiers ORSTOM, Série Pédologie*, 18:87-109, 1981.
- NAHON, D. Evolution of iron crust in tropical landscape. In: COLEMAN, S.M.; DETHIER, D.P., eds. *Rates of chemical weathering of rocks and minerals*. London: Academic Press, 169-191, 1986.

- NORRISH, K.; TAYLOR, M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. *European Journal of Soil Science*, 12:294-306, 1961.
- NUNES, E.; ESPINDOLA, C.R. Morfologia, granulometria e química dos solos de superfícies terciárias do Rio Grande do Norte. *Geociências*, 12:493-502, 1993.
- NUNES, F.C.; SILVA, E.F. Grupo Barreiras: características, gênese e evidências de neotectonismo. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 31p.
- OLIVEIRA, P.E.; RAMOS, J.R.A. Geologia das quadrículas de Recife e Pontas de Pedra. Rio de Janeiro: DNPM, Div. Geol. Min., Bol. 151, 1956. 60p.
- OLLIER, C.; PAIN, C. Regolith, soils and landforms. Chichester: Wiley, 1996. 316p.
- PEREIRA, M.G.; SILVA, R.F.; PINHEIRO JUNIOR, C.R.; OLIVEIRA, F.S.; SILVA NETO, E.C.; FONTANA, A.; PACHECO, A.A.; PEDRON, F.A. Soil genesis on the soft slopes of ancient coastal plains, southeastern Brazil. *Catena*, 210:105894, 2022.
- RAMOS, M.A.B.; DANTAS, M.E.; MAIA, M.A.M.; BANDEIRA, I.C.N.; BARROS, J.S.; FERNANDES, V.A.C.; PFALTZGRAFF, P.A.S.; FERREIRA, C.E.O. Mapping of superficial formations: a methodological proposal for systematic cartography of the Brazilian territory. *Journal of the Geological Survey of Brazil*, 3(3):169-188, 2020.
- RÊGO, L.G.S.; MARTINS, C.M.; SILVA, E.F.; SILVA, J.J.A.; LIMA, R.N.S. Pedogenesis and soil classification of an experimental farm in Mossoró, state of Rio Grande do Norte, Brazil. *Revista Caatinga*, 29(4):1036-1042, 2016.
- RESENDE, M.; BAHIA FILHO, A.F.C.; BRAGA, J.M. Mineralogia da argila de Latossolos estimada por alocação a partir do teor total de óxidos do ataque sulfúrico. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 11:17-23, 1987.
- RIBEIRO, L.P. Evolução da cobertura pedológica dos tabuleiros costeiros e a gênese dos horizontes coesos. In: WORKSHOP COESÃO EM SOLOS DOS TABULEIROS COSTEIROS. Aracaju: Anais..., 93-121, 2001.
- ROCHA, F.C.G.; OLIVEIRA, F.S.; LEITE, M.G.P.; DIAS, D.D.; MESSIAS, M.C.T.B.; KOZOVITS, A.R. Chemical and microstructural behaviour of ferruginous rocky outcrops topsoils applied to degraded mining areas. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, 35(3):219-234, 2021.
- ROSSETTI, D.F. Late Cenozoic sedimentary evolution in northeastern Pará, Brazil, within the context of sea level changes. *Journal of South American Earth Sciences*, 14:77-89, 2001.
- ROSSETTI, D.F.; GOÊS, A.M.; BEZERRA, F.H.R.; VALERIANO, M.M.; BRITO-NEVES, B.B.; OCHOA, F.L. Contribution to the stratigraphy of the onshore Paraíba Basin, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 84(2):313-333, 2012.
- SAADI, A. Neotectônica da plataforma brasileira: esboço e interpretações preliminares. *Geonomos*, 1(1):1-15, 1993.
- SANTOS, H.G.; JACOMINE, P.K.T.; ANJOS, L.H.C.; OLIVEIRA, V.A.; LUMBRERAS, J.F.; COELHO, M.R.; ALMEIDA, J.A.; ARAÚJO FILHO, J.C.; OLIVEIRA, J.B.; CUNHA, T.J.F. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 5. ed. Brasília, DF: Embrapa, 2018.
- SANTOS, R.D.; SANTOS, H.G.; KER, J.C.; ANJOS, L.H.C.; SHIMIZU, S.H. Manual de descrição e coleta de solo no campo. 7. ed. Viçosa: SBCS, 2015. 102p.
- SCHOBENHAUS, C.; BRITO NEVES, B.B. Geologia do Brasil no contexto da Plataforma Sul-Americana. In: BIZZI, L.A.; SCHOBENHAUS, C.; VIDOTTI, R.M.;

- GONÇALVES J.H., eds. Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil. Texto, mapas e SIG. Brasília, DF: CPRM-Serviço Geológico do Brasil, 5-54, 2003.
- SCHULZE, D.G. The influence of aluminium on iron oxides: VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. *Clays and Clay Minerals*, 32:36-44, 1984.
- SCHULZE, D.G.; SCHWERTMANN, U. The influence of aluminium on iron oxides: X. Properties of Al-substituted goethites. *Clay Minerals*, 19:521-539, 1984.
- SCHWERTMANN, U. The Effect of Pedogenic Environments on Iron Oxide Minerals. In: STWEART, B.A., eds. *Advances in Soil Science. SOIL*, vol. 1. New York: Springer, 171-200, 1985.
- SCHWERTMANN, U. Some properties of soil and synthetic iron oxides. In: STUCKI, J.W.; GOODMAN, B.A.; SCHWERTMANN, U., eds. *Iron in soils and clay minerals. NATO ASI Series*, vol 217. Dordrecht: Springer, 203-250, 1988.
- SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R.M. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. Weinheim: Wiley VCH, 1991. 151p.
- SCHWERTMANN, U.; FECHTER, H. The influence of aluminum on iron oxides: XI. Aluminum-substituted maghemite in soils and its formation. *Soil Science Society of America Journal*, 48(6):1462-1462, 1984.
- SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R.W.; TAYLOR, R.M.; LEWIS, D.G. The influence of aluminum on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al-substituted hematites. *Clays and Clay Minerals*, 27(2):105-112, 1979.
- SCHWERTMANN, U.; KÄMPF, N. Óxidos de ferro jovens em ambientes pedogenéticos brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 7:251-255, 1983.
- SCHWERTMANN, U.; KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of Southern and Central Brazil. *Soil Science*, 139(4):344-350, 1985.
- 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, 379-438, 1989.
- SILVA, A.R.; SOUZA JUNIOR, I.G.; COSTA, A.C.S. Suscetibilidade magnética do horizonte B de solos do Estado do Paraná. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 34:329-337, 2010.
- SILVA FILHO, L.A.; KER, J.C.; FONTES, M.P.F.; CAMÊLO, D.L.; CORRÊA, M.M.; CAVALCANTE, L.C.D.; GUIMARÃES, L.M. Mineralogical evolution of magnetic Rhodic Oxisols under different lithological influences in Brazil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 43:e0190065, 2019.
- SINGH, B.; GILKES, R.J. Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of south-western Australia. *Journal of Soil Science*, 43:77-98, 1992.
- SIQUEIRA, A.C.A.; MAGINI, C.; DANTAS, E.L.; FUCK, R.A.; SASAKI, J.M. Lateritas do Domínio Médio Coreaú – comportamento geoquímico de mantos lateríticos do Noroeste do Estado do Ceará. *Brazilian Journal of Geology*, 44(2):249-264, 2014.
- SOUSA, D.V.; KER, J.C.; SCHAEFER, C.E.; RODET, M.J.; GUIMARÃES, L.M.; FELIX, J.F. Magnetite originating from bonfires in a Brazilian prehistoric Anthrosol: A micro-Raman approach. *Catena*, 171:552-564, 2018.

- SOUSA, L.T. Estudo da gênese e características de solos hidromórficos com horizontes endurecidos em topos na Serra do Timbó, Bahia. 84 f. 2015. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador.
- SPIER, C.A.; VASCONCELOS, P.M.; OLIVEIRA, S.M.B. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronological constraints on the evolution of lateritic iron deposits in the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Chemical Geology*, 234:79-104, 2006.
- STOOPS, G.; MARCELINO, V. Lateritic and Bauxitic Materials. In: STOOPS, G.; MARCELINO, V.; MEES, F., eds. *Interpretation of Micromorphological Features of Soils and Regoliths*. Amsterdam: Elsevier, 329-350, 2010.
- SUGUIO, K.; NOGUEIRA, A.C.R. Revisão crítica dos conhecimentos geológicos sobre a Formação (ou Grupo?) Barreiras do Neógeno e o seu possível significado como testemunho de alguns eventos geológicos mundiais. *Geociências*, 18(2):461-479, 1999.
- TARDY, Y. Diversity and terminology of lateritic profiles. In: MARTINI, I.P.; CHESWORTH, W., eds. *Weathering Soils & Paleosols*. Guelph: Elsevier, 379-405, 1992.
- TARDY, Y. *Pétrologie des latérites et des sols tropicaux*. Paris: Masson, 1993. 459p.
- TARDY, Y.; ROQUIN, C. *Dérive des continents paléoclimats et altérations tropicales*. Orléans: BRGM, 1998. 473p.
- TARDY, Y.; KOBILSEK, B.; PAQUET, H. Mineralogical composition and geographical distribution of African and Brazilian periatlantic laterites. The influence of continental drift and tropical paleoclimates during the past 150 million years and implications for India and Australia. *Journal of African Earth Sciences*, 12:283-295, 1991.
- TAYLOR, G.; EGGLETON, R.A.; HOLZHAUER, C.C.; MACONACHIE, L.A.; GORDON, M.; BROWN, M.C.; McQUEEN, K.G. Cool Climate Lateritic and Bauxitic Weathering. *The Journal of Geology*, 100:669-677, 1992.
- TSAOUSIDOU, P.; GARTZOS, E.; TSAGALIDES, A.; HAIDOUTI, C.; GASPARATOS, D. Iron oxides in four Red Mediterranean soils: metarhyolite and metadolerite in Kilkis, Greece. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 54(2):227-235, 2008.
- VAN BREEMEN, N.; BUURMAN, P. *Soil Formation*. 2. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002. 404p.
- VAN DER VOORT, M. The lateritic soils of Indonesia. IV Intern. Congress of Soil Science, 1950, Amsterdam, Netherlands, p. 277-281, 1950.
- VASCONCELOS, P.M.; BRIMHALL, G.H.; BECKER, T.A.; RENNE, P.R. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ analysis of supergene jarosite and alunite: implications to the paleoweathering history of the western USA and West Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58:401-420, 1994.
- VIEIRA, V.S.; SILVA, M.A.; CORRÊA, T.R.; LOPES, N.H.B. *Mapa geológico do estado do Espírito Santo*. Belo Horizonte: CPRM, 2018.
- VILAS BOAS, G.S.; SAMPAIO, F.J.; PEREIRA, A.M.S. The Barreiras Group in the northeastern coast of the State of Bahia, Brasil: depositional mechanisms and processes. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 73(3):417-427, 2001.
- WIDDOWSON, M. Laterite and Ferricrete. In: NASH, D.J.; McLAREN, S.J., eds. *Geochemical Sediments and Landscapes*. Oxford: Wiley-Blackwell, 46-94, 2007.

YOUSEFIFARD, M.; AYOUBI, S.; JALALIAN, A.; KHADEMI, H.; MAKKIZADEH, M.A.
Mass Balance of Major Elements in Relation to Weathering in Soils Developed on
Igneous Rocks in a Semiarid Region, Northwestern Iran. *Journal of Mountain
Science*, 9:41-58, 2012.