

LUIZ ANÍBAL DA SILVA FILHO

**EVOLUÇÃO MINERALÓGICA DE SOLOS DERIVADOS DE ROCHAS
MÁFICAS E GÊNESE DE SOLOS DE TERRAÇOS DOS MARES DE
MORROS FLORESTADOS DE MINAS GERAIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2019

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

S586e
2019
Silva Filho, Luiz Anibal da, 1990-
Evolução mineralógica de solos derivados de rochas máficas e gênese de solos de terraços dos mares de morros florestados de Minas Gerais / Luiz Anibal da Silva Filho. – Viçosa, MG, 2019.

xi, 140 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: João Carlos Ker.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Ciência do solo. 2. Solos - Propriedades magnéticas.
3. Terraços (Geologia). I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Solos. Programa de Pós-Graduação em Solos e
Nutrição de Plantas. II. Título.

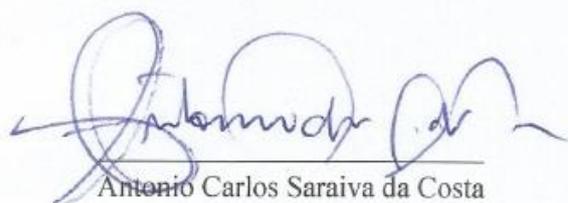
CDD 22. ed. 631.4

LUIZ ANÍBAL DA SILVA FILHO

**EVOLUÇÃO MINERALÓGICA DE SOLOS DERIVADOS DE ROCHAS
MÁFICAS E GÊNESE DE SOLOS DE TERRAÇOS DOS MARES DE
MORROS FLORESTADOS DE MINAS GERAIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

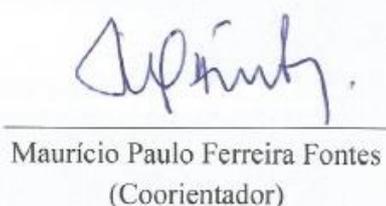
APROVADA: 19 de junho de 2019.



Antonio Carlos Saraiva da Costa



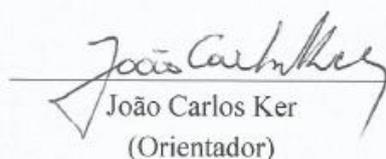
Felipe Haenel Gomes



Maurício Paulo Ferreira Fontes
(Coorientador)



Márcio Rocha Francelino



João Carlos Ker
(Orientador)

Dedico,

aos meus pais, **Luiz Aníbal da Silva e Helena Gomes da Silva,**

aos meus irmãos, **Leandro Aníbal da Silva e Vanessa Helena da Silva,**

à minha companheira, **Kerollayne Badéga Freire Campelo,**

pelo amor, apoio e incentivos oferecidos ao longo deste trabalho.

Ofereço,

a todos que buscam o conhecimento.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, saúde e proteção.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) por financiarem a bolsa de doutorado.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV), em especial, ao Departamento de Solos (DPS), pela oportunidade de realização deste curso.

Ao professor Dr. João Carlos Ker, pela orientação, ensinamentos, apoio, amizade e confiança. Sou grato ao Senhor pela formação em Pedologia e pelos conselhos que possibilitaram o meu amadurecimento como pessoa e profissional.

Ao professor Dr. Maurício Paulo Ferreira Fontes, pela coorientação, atenciosidade e apoio durante o período de doutorado.

Ao professor Dr. Danilo de Lima Camêlo, pelos ensinamentos e o apoio na condução deste trabalho. Além disso, sou grato pela amizade de longa data e atenciosidade.

Ao professor Dr. Marcelo Metri Corrêa, pelo suporte nas análises de quantificação mineralógica pelo método de refinamento Rietveld e micromorfologia dos solos. A minha eterna gratidão pela amizade, atenciosidade e por ter despertado o

meu interesse pela Ciência do Solo, especialmente na Pedologia, durante o curso de Agronomia (Orientador de Iniciação Científica).

Ao professor Dr. Luciano de Moura Guimarães, pelo suporte e atenciosidade na realização da análise de espectroscopia Raman.

Aos pesquisadores Dr. José Domingos Fabris (Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG), Dr. José Domingos Ardisson (Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN) e Dr. Luis Carlos Duarte Cavalcante (Universidade Federal do Piauí – Centro de Ciências da Natureza) pelo suporte na análise de espectroscopia Mössbauer.

Aos pesquisadores Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa (Universidade Federal de Maringá - UEM), Dr. Ricardo Simão Diniz Dalmolin (Universidade Federal de Santa Maria – UFSM) e Dr. Walder Antonio Gomes de Albuquerque Nunes (Embrapa Agropecuária Oeste) pelas amostras de solos (horizontes Bw).

Ao Cristiano Marcelo Pereira de Souza, Francis Henrique Tenório Firmino e João Santiago Reis pelo suporte na coleta e descrição morfológica dos solos de terraços.

Ao professor Dr. Renê Chagas da Silva (Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa – UFV) pelo suporte nas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Ao Eduardo Osório Senra pela elaboração do bloco diagrama da paisagem dos Mares de Morros Florestados na região da Zona da Mata Mineira.

Aos funcionários do Departamento de Solos, em especial, os laboratoristas, José Maurício Lino, Antônio Carlos Alves Pinto e Cláudio Márcio Brustolini pelo suporte na realização de algumas análises de solos.

Aos amigos que tornaram a minha trajetória acadêmica mais agradável.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Sinceramente, muito obrigado!

BIOGRAFIA

LUIZ ANÍBAL DA SILVA FILHO, primogênito de Luiz Aníbal da Silva e Helena Gomes da Silva, nasceu em 30 de julho de 1990 no município de Nazaré da Mata, Pernambuco.

Em 2004 concluiu o ensino fundamental na Unidade Educacional da Prefeitura da Aliança – UEPA. No período de 2005 a 2007 realizou o curso Técnico em Agropecuária integrado ao Ensino Médio na Escola Agrotécnica Federal da Vitória de Santo Antão – Pernambuco (Atual Instituto Federal de Pernambuco – Campus Vitória).

Em 2008 iniciou o curso de Agronomia na Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica de Garanhuns (UFRPE-UAG), vindo a graduar-se em julho de 2013. Em agosto desse mesmo ano, ingressou no mestrado do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Universidade Federal de Viçosa (UFV), defendendo a sua dissertação em junho de 2015. Em agosto do mesmo ano, iniciou o doutorado no supracitado Programa de Pós-Graduação, defendendo a sua tese em junho de 2019.

A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda
pensou sobre aquilo que todo mundo vê.

(Arthur Schopenhauer)

SUMÁRIO

RESUMO	x
ABSTRACT	xi
INTRODUÇÃO GERAL	1
CAPÍTULO 1 – REVISÃO DE LITERATURA	4
Solos derivados de rochas máficas	4
Magnetita e maghemita no solo	7
Terraços no domínio dos Mares de Morros	10
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	15
CAPÍTULO 2 – EVOLUÇÃO MINERALÓGICA DE LATOSSOLOS VERMELHOS DERIVADOS DE DIFERENTES ROCHAS MÁFICAS	22
RESUMO	22
ABSTRACT	23
INTRODUÇÃO	24
MATERIAL E MÉTODOS	27
RESULTADOS	34
DISCUSSÃO	53
CONCLUSÕES	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
CAPÍTULO 3 – APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN NA DISTINÇÃO DE MINERAIS FERRIMAGNÉTICOS DO SOLO	71
RESUMO	71

ABSTRACT.....	72
INTRODUÇÃO	73
MATERIAL E MÉTODOS	78
CONCLUSÕES	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

**CAPÍTULO 4 – PEDOGÊNESE EM TERRAÇOS DOS MARES DE MORROS
NA REGIÃO SUDESTE DO BRASIL..... 89**

RESUMO	89
ABSTRACT.....	90
INTRODUÇÃO	91
MATERIAL E MÉTODOS	94
RESULTADOS.....	98
DISCUSSÃO	117
CONCLUSÕES	126
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	127
ANEXO A	132
ANEXO B.....	134
ANEXO C	135
ANEXO D	136
ANEXO E.....	137

RESUMO

SILVA FILHO, Luiz Aníbal, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, junho de 2019. **Evolução mineralógica de solos derivados de rochas máficas e gênese de solos de terraços dos Mares de Morros Florestados de Minas Gerais.** Orientador: João Carlos Ker. Coorientadores: Maurício Paulo Ferreira Fontes e Danilo de Lima Camêlo.

O solo representa um recurso natural de suma importância para a vida no planeta. O conhecimento detalhado das suas características é grande importância para que um país garanta a segurança alimentar da população e o seu desenvolvimento em bases sustentáveis. Nesse sentido, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar a pedogênese em áreas de rochas máficas e terraços fluviais em razão da sua ampla utilização em atividades agropecuárias no Brasil e necessidade de informações que auxiliem no manejo dos solos. Para tanto, foram estudadas: i) propriedades químicas, magnéticas e mineralógicas de 12 amostras de horizontes Bw derivados de rochas máficas (basalto, tufito, itabirito e diabásio); ii) propriedades morfológicas (macro e micro), físicas, químicas e mineralógicas de amostras dos horizontes 5 perfis de solos formados em terraços dos Mares de Morros na região da Zona da Mata do Estado de Minas Gerais. Os resultados mostraram que: i) a geoquímica e o magnetismo nos horizontes Bw são condicionados pela proporção de magnetita e maghemita. A associação entre as técnicas de difratometria de raios-X, refinamento Rietveld, espectroscopia Mössbauer e espectroscopia Raman indicaram que a magnetita é não estequiométrica, portanto, as partículas magnéticas presentes nas frações areia e silte foram caracterizadas como uma mistura de fases magnetita-maghemita-hematita. A completa oxidação atmosférica da magnetita promove a formação e aumento do conteúdo de maghemita na fração argila; ii) a sedimentação e a pedogênese nos terraços evoluíram de maneira semelhante ao longo dos anos. O relevo plano e a atuação de um clima tropical úmido proporcionaram uma monossialitização moderada e a transformação biotita → caulinita diretamente nas frações grossas (areia e silte). A formação dos solos de terraços pode ser explicada pelos seguintes processos pedogenéticos: gleização, latossolização, bioturbação e rubificação.

ABSTRACT

SILVA FILHO, Luiz Aníbal, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, June, 2019. **Mineralogical evolution of soils derived from mafic rocks and genesis of terraces of the Mares de Morros Florestados of Minas Gerais.** Adviser: João Carlos Ker. Co-advisers: Maurício Paulo Ferreira Fontes and Danilo de Lima Camêlo.

Soil is a natural resource of paramount importance to life on the planet. Detailed knowledge of their characteristics is of great importance for a country to ensure its food security and sustainable development. In this sense, the main objective of this work was to evaluate the pedogenesis in mafic rocks and river terraces areas due to its wide use in agricultural activities in Brazil and the need for information to assist in soil management. To this end, we studied: i) chemical, magnetic and mineralogical properties of 12 samples of Bw horizons derived from mafic rocks (basalt, tuff, itabirite and diabase); ii) morphological (macro and micro), physical, chemical and mineralogical properties of horizons samples 5 soil profiles formed in terraces of the Mares de Morros in the Zona da Mata region of Minas Gerais State. The results showed that: i) the geochemistry and magnetism in the Bw horizons are conditioned by the proportion of magnetite and maghemite. The association between X-ray diffractometry, Rietveld refinement, Mössbauer spectroscopy and Raman spectroscopy techniques indicated that the magnetite is non-stoichiometric, therefore, the magnetic particles present in the sand and silt fractions were characterized as a mixture of magnetite-maghemite- hematite. The complete atmospheric oxidation of magnetite promotes the formation and increase of maghemite content in the clay fraction; ii) sedimentation and pedogenesis on terraces have evolved similarly over the years. The flat relief and the action of a humid tropical climate provided a moderate monosialitization and biotite → kaolinite transformation directly in the coarse fractions (sand and silt). The formation of terraced soils can be explained by the following pedogenetic processes: gleization, latosolization, bioturbation and rubification.

1. INTRODUÇÃO GERAL

O Brasil possui uma ampla diversidade de solos em seu território. Isso chama a atenção para estudos que detalhem a contribuição dos fatores e processos de formação nas propriedades dos solos. Essas informações são importantes para avaliar as potencialidades e limitações ao uso agrícola, e direcionamento de práticas de manejo sustentáveis.

Entre os pedoambientes encontrados no território nacional destacam-se aqueles de relevo plano devido a sua importância para atividades antrópicas, especialmente aquelas relacionadas com a produção de alimentos, grãos e energia renovável. Esses locais geralmente apresentam solos que refletem condições de intemperismo e lixiviação intenso. Como consequência, a composição mineralógica do perfil de solo tende a ser homogênea e dominada por minerais secundário. No entanto, a caracterização qualitativa e quantitativa desses minerais, tanto litogênico e pedogênico, revela uma complexidade no entendimento da gênese e propriedades do solo.

Neste contexto, surgem as áreas de rochas máficas e de terraços comumente encontradas nas paisagens da região Sudeste, Centro-Oeste e Sul do Brasil, locais que abrigam solos altamente intemperizados e com lacunas relacionadas com a gênese e transformações mineralógicas. Os solos derivados de rochas máficas apresentam forte atração ao ímã de mão e, na maioria dos casos, consideráveis teores totais de elementos traço. Essas características são condicionadas pela presença de magnetita e maghemita nas frações areia, silte e argila. Entender a ocorrência desses minerais nas diferentes frações granulométricas do solo e a contribuição deles na geoquímica e no magnetismo ainda é um desafio para os mineralogistas. Isso porque a similaridade estrutural e química dificultam a distinção da magnetita e maghemita por técnicas como a difratometria de raios-X e a espectroscopia Mössbauer, respectivamente.

Por sua vez, nas áreas de terraços encontradas na paisagem dos Mares de Morros Florestados existe dificuldade na compreensão dos processos pedogenéticos e, conseqüentemente, realizar o enquadramento taxonômico dos solos. Os solos não possuem gradiente textural significativo, mas geralmente apresentam cerosidade fraca, característica a qual leva a denominação de horizonte Bt. No entanto, esse horizonte não apresenta evidências claras dos processos de eluviação e iluviação a nível micromorfológico, algo que promove questionamentos sobre quais foram os processos pedogenéticos principais e secundários. Além disso, esses solos possuem abundância de biotita na sua composição. Esse mineral pode sofrer uma variedade de transformações e possibilitar a formação de diferentes minerais secundários,

dependendo das condições climáticas atuantes. Esse processo de evolução mineralógica e as implicações nas propriedades morfológicas, físicas, químicas e mineralógicas dos solos de terraços ainda necessita de informações.

Assim, os objetivos principais deste trabalho foram: a) distinguir minerais ferrimagnéticos, avaliar a sua gênese e contribuição na geoquímica e magnetismo de solos derivados de diferentes rochas máficas; b) entender a pedogênese e descrever a transformação da biotita em terraços da paisagem dos Mares de Morros Florestados.

CAPÍTULO 1

REVISÃO DE LITERATURA

1. Solos derivados de rochas máficas

Os solos derivados de rochas máficas ocupam aproximadamente 10 % da área do seu território do Brasil. A maior parte deles são Latossolos originados de basalto, tufito, itabirito e diabásio encontrados principalmente nas regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul do país; onde chamam a atenção pela abrangência e grande potencialidade ao uso agrícola (Ker, 1995; Silva et al., 2010; Camargo et al., 2014; Ramos et al., 2017; Camêlo et al., 2017, 2018).

Os solos derivados dessas rochas, comumente representados pelos Latossolos Vermelhos, são identificados em campo pela forte atração ao imã de mão. Em laboratório, são caracterizados pelos teores de Fe_2O_3 provenientes da digestão sulfúrica enquadrados como mesoférrico ($80 \text{ g kg}^{-1} \geq \text{Fe}_2\text{O}_3 < 180 \text{ g kg}^{-1}$), férrico ($180 \text{ g kg}^{-1} \geq \text{Fe}_2\text{O}_3 < 360 \text{ g kg}^{-1}$) e perférricos ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 360 \text{ g kg}^{-1}$). Além disso, possuem

elevada suscetibilidade magnética na TFSA e, com exceção dos solos derivados do itabirito, apresentam considerável teor total de elementos traço (Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn) nas frações areia, silte e argila (Ker, 1995; Oliveira et al., 2000; Carvalho Filho et al., 2015; Camêlo et al., 2017; 2018; Poggere et al., 2018).

A composição mineralógica dos Latossolos Vermelhos derivados de rochas máficas é constituída essencialmente por quartzo, magnetita/maghemita, ilmenita e rutilo nas frações grosseiras (areia e silte), caulinita, hematita, goethita, maghemita, gibbsita e anatásio na fração argila (Fontes et al., 2000; Costa et al., 2014; Carvalho Filho et al., 2015; Camêlo et al., 2017, 2018; Poggere et al., 2018). A presença de minerais pedogênico nas frações grosseiras (areia e silte) é comum devido a presença de microagregados de alta estabilidade (pseudo-areia e pseudo-silte), ocasionados pela matéria orgânica e óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade (Donagemma et al., 2003). Costa et al. (2014) mencionaram que o elevado valor de densidade de partículas em solos derivados de rochas máficas também ocasiona a presença de minerais da fração argila na fração silte, uma vez que dificulta o processo de separação dessas partículas, silte e argila, pelo processo de sedimentação (Lei de Stokes).

No que se refere à mineralogia, ainda existem lacunas sobre a distribuição da magnetita e maghemita nas diferentes frações granulométrica do solo. Embora a maioria dos trabalhos mencionem a presença da magnetita nas frações grosseiras e da maghemita na fração argila dos Latossolos (Costa et al., 1999; Carvalho Filho et al., 2015; Camêlo et al., 2017, 2018; Poggere et al., 2018), existem relatos da magnetita

na fração argila (Causevic et al., 2004) e da maghemita como o único mineral responsável pelo magnetismo espontâneo (Silva et al., 2017) desses solos. Esse contraste de informações ilustra lacunas sobre a gênese e estabilidade de minerais ferrimagnéticos no solo e, conseqüentemente, limita avanços na compreensão do magnetismo e geoquímica (Maxbauer et al., 2016; Camêlo et al., 2018).

Em uma revisão sobre a mineralogia de solos magnéticos, Maxbauer et al. (2016) descreveram a importância e os desafios na distinção de minerais ferrimagnéticos no solo. De acordo com esses autores, a aplicação e associação de diferentes técnicas de caracterização, em especial, as que utilizam propriedades magnéticas podem possibilitar avanços. Neste contexto, Sousa et al. (2018) demonstraram que a espectroscopia Raman permitiu entender a gênese e distinguir magnetita e maghemita em solos arqueológicos. Por outro lado, Poggere et al. (2018) optaram pelo uso da difratometria de raios-X, refinamento Rietveld e propriedades magnéticas para identificar e quantificar o mineral ferrimagnético presente na fração argila de Latossolos.

Embora existam métodos eficientes para caracterizar minerais ferrimagnéticos, a maior parte dos estudos sobre esses componentes em solos do Brasil basearam-se na difratometria de raios-X e na espectroscopia Mössbauer, ambas limitadas na distinção de magnetita e maghemita em solos altamente intemperizados (Singer et al., 1995; Camêlo et al., 2018). Assim, surge a demanda por investigações mineralógicas que utilizem diferentes métodos e técnicas refinadas para obter resultados consistentes.

2. Magnetita e maghemita no solo

A magnetita (Fe_3O_4 , fórmula ideal) e a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, fórmula ideal) são os principais responsáveis pelo magnetismo espontâneo de solos tropicais (Cornell e Schwertmann, 2003). No Brasil, esses minerais são associados a solos derivados de rochas máficas, onde condicionam elevada suscetibilidade magnética (Costa et al., 1999; Camêlo et al., 2018; Poggere et al., 2018). Nesses mesmos solos, a maghemita é um importante componente mineral, podendo representar 217 g kg^{-1} da fração argila (Camêlo et al., 2017) e 10.0 g kg^{-1} do resíduo da fração argila após tratamento para concentrar óxidos de Fe pedogênicos (Poggere et al., 2018).

A magnetita presente nos solos é predominantemente oriunda de rochas máficas (Fontes e Weed, 1991; Camêlo et al., 2018). No entanto, ela também pode ser formada por processo biogênico (Savian et al., 2017). O seu sistema cristalino é cúbico ($a = 0.839 \text{ nm}$) e a estrutura é do tipo espinélio invertido, onde a cela unitária apresenta 16 íons Fe^{3+} , 8 íons Fe^{2+} e 32 íons O^{2-} , distribuídos em sítios tetraédricos $[\]$ e octaédricos $\{ \}$: $[\text{Fe}^{3+}_8]\{\text{Fe}^{3+}_8\text{Fe}^{2+}_8\}\text{O}^{2-}_{32}$ (Cornell e Schwertmann, 2003). A afinidade geoquímica do Fe com outros elementos químicos condiciona a incorporação de elementos como Ti, Cd, Cr, Ni, V, Mn, Zn e Cu na estrutura na magnetita mediante o processo de substituição isomórfica (Ker et al., 1995; Oliveira et al., 2000; Camêlo et al., 2018).

Em condições de solos bem drenados a magnetita sofre oxidação atmosférica e pode ser transformada em maghemita, magnetita-maghemita-hematita (magnetita

não estequiométrica) ou diretamente em hematita (Fontes e Weed, 1991; Singer et al., 1995; Liu et al., 2010). Entre os diversos fatores que influenciam o produto da oxidação da magnetita (Liu et al., 2010), acredita-se que o tamanho da partícula seja um dos principais. Em estudos de laboratório, magnetitas maiores (> 300 nm) são oxidadas em uma fase intermediária e depois em maghemita, enquanto aquelas menores (< 300 nm) são transformadas diretamente em maghemita ou hematita (Gallagher et al., 1968; Liu et al., 2010).

A maghemita é um mineral pedogênico formado majoritariamente pela oxidação da magnetita (Fontes e Weed, 1991; Camêlo et al., 2018), no entanto, outros caminhos também podem formá-la, dos quais destacam-se: (a) aquecimento (> 400 °C) de outros óxidos de Fe na presença de matéria orgânica (Schwertmann e Fechter, 1984; Sousa et al., 2018); (b) desidratação da lepidocrocita (Cornell e Schwertmann, 2003); (c) desidratação e reorganização estrutural da ferrihidrita (Jiang et al., 2018).

A cela unitária da maghemita possui 21,33 íons Fe^{3+} , 32 íons O^{2-} e 2,66 vacâncias (\square), distribuídos da seguinte maneira: $[\text{Fe}^{3+}]\{\text{Fe}^{3+}_{5/3}\square_{1/3}\}\text{O}^{2-}_4$. A localização de vacâncias parece que influencia o tipo de cela unitária da maghemita: se elas estão distribuídas de maneira ordenada, é tetragonal ($a = 0.834$ nm e $c = 2.502$ nm), se ocorrem aleatoriamente, é cúbica ($a = 0.8350$ nm) (Eggleton et al., 1988). Embora essas vacâncias possam ocorrer em sítios tetraédrico e octaédricos, é mais provável que elas ocorram preferencialmente nos sítios octaédricos (Murad e Johnston, 1987). Isso por conta do seu processo de formação (magnetita \rightarrow maghemita) e a diferença

entre os raios iônicos do Fe^{3+} (0,064 nm) e Fe^{2+} (0,077 nm), que fazem a oxidação do Fe^{2+} na magnetita ser acompanhada de sua saída dos octaedros e, conseqüentemente, contração da cela unitária (Sidhu et al., 1977; Cornell e Schwertmann, 2003).

A maghemita também contribui com o teor total de elementos traço no solo (Ker, 1995; Oliveira et al., 2000; Camêlo et al., 2018). Ela herda esses elementos da magnetita, no entanto, possui menor quantidade em razão da saída deles durante o processo de oxidação. Vale destacar que a hematita formada a partir da maghemita, por sua vez, conserva parte dos elementos traço, especialmente os trivalentes (Sidhu et al., 1988).

A magnetita e a maghemita contribuem para o magnetismo espontâneo dos solos. Esse fenômeno relaciona-se com a existência e a interação entre os momentos magnéticos em determinados átomos. Em óxidos de Fe, eles têm origem no átomo de Fe^{3+} . Baseado na distribuição dos elétrons nos níveis e subníveis de energia o Fe^{3+} apresenta orbitais 3d incompletos (distribuição eletrônica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$), o que leva a soma dos spins a ser diferente de zero e, conseqüentemente, tenha origem os momentos magnéticos. Nem todos os minerais que possuem Fe^{3+} em sua estrutura demonstra momento magnético significativo. Por isso, o comportamento magnético dos minerais é classificado em: diamagnético, paramagnético, ferromagnético, ferrimagnético e antiferromagnético (Coey, 2009). No caso da magnetita e maghemita, ambas apresentam comportamento ferrimagnético (magnetização espontânea), caracterizado pelo alinhamento antiparalelo dos spins e somatório dos momentos

magnéticos, de diferentes magnitudes e direções, resultando em magnetização líquida positiva (Coey, 2009).

Outra maneira de caracterizar o comportamento magnéticos de materiais é através da suscetibilidade magnética (Dearing, 1999) ou parâmetros obtidos pela curva de histerese (Dunlop, 2002). Contudo, por ser uma medida direta e com baixo custo, a maioria dos trabalhos empregam a suscetibilidade magnética (Costa et al., 1999; Silva et al., 2010; Camêlo et al., 2018; Poggere et al., 2018). Ambos os procedimentos permitem avaliar os domínios magnético das partículas, os quais são divisões energéticas que podem ser magnetizadas em diferentes direções e surgem com o objetivo atingir o equilíbrio energético da partícula (Dearing, 1999). De acordo com esse autor, existe uma relação entre o tamanho da partícula e o domínio magnético: multidomínio ($\sim 110 \mu\text{m}$), pseudo-simples domínio (0,2 a $110 \mu\text{m}$), simples domínio ($< 0,2 \mu\text{m}$) e superparamagnética ($< 0,03 \mu\text{m}$). Por outro lado, a classificação precisa do comportamento magnético deve levar em consideração outros parâmetros magnéticos (magnetização remanente, magnetização de saturação, coercividade remanente e coercividade), o que faz com que a curva de histerese também seja utilizada (Liu et al., 2012; Poggere et al., 2018).

3. Terraços no domínio dos Mares de Morros

Os Mares de Morros correspondem a um tipo de domínio morfoclimático que ocorre da costa do litoral Nordeste até o Sul do Brasil. Esse lugar possui como vegetação natural o bioma típico da Mata Atlântica, recobrando solos derivados de

rochas cristalinas (gnaisses e granitos), distribuídos em relevo regional movimentado no formato de “meia laranja” (Ab’Saber, 1970; 2012).

De acordo com Schaefer (2013) os Mares de Morros estão situados sobre a Faixa Móvel Atlântica e representam o maior conjunto dissecado dentre os trópicos úmidos do mundo, onde a maior parte dos solos são Latossolos (41 %), Argissolos (32 %) e Cambissolos (19 %). No entanto, esse autor relatou que existem diferenças marcantes na pedogeomorfologia entre os Mares de Morros situados em planaltos mais elevados (> 700 m), úmidos e dissecados, e aqueles de depressões e planaltos baixos, mais secos e quentes, onde são mais frequentes os Argissolos.

Na Mesorregião da Zona da Mata Mineira, Corrêa (1984) e Schaefer (2013) descreveram um modelo de evolução dos Mares de Morros e destacaram a relação solo-paisagem. Eles sugerem que os topos da paisagem eram mais planos, contínuos e cobertos por vegetação savânica, características favoráveis a formação dos Latossolos. Com a alternância de clima úmido e seco, a paisagem foi sofrendo uma morfogênese até chegar nas condições atuais, onde encontramos nas encostas os Cambissolos e nas partes baixas os Gleissolos (leito menor), Neossolos Flúvicos (leito maior) e Argissolos/Cambissolos (terraços) (Figura 1).

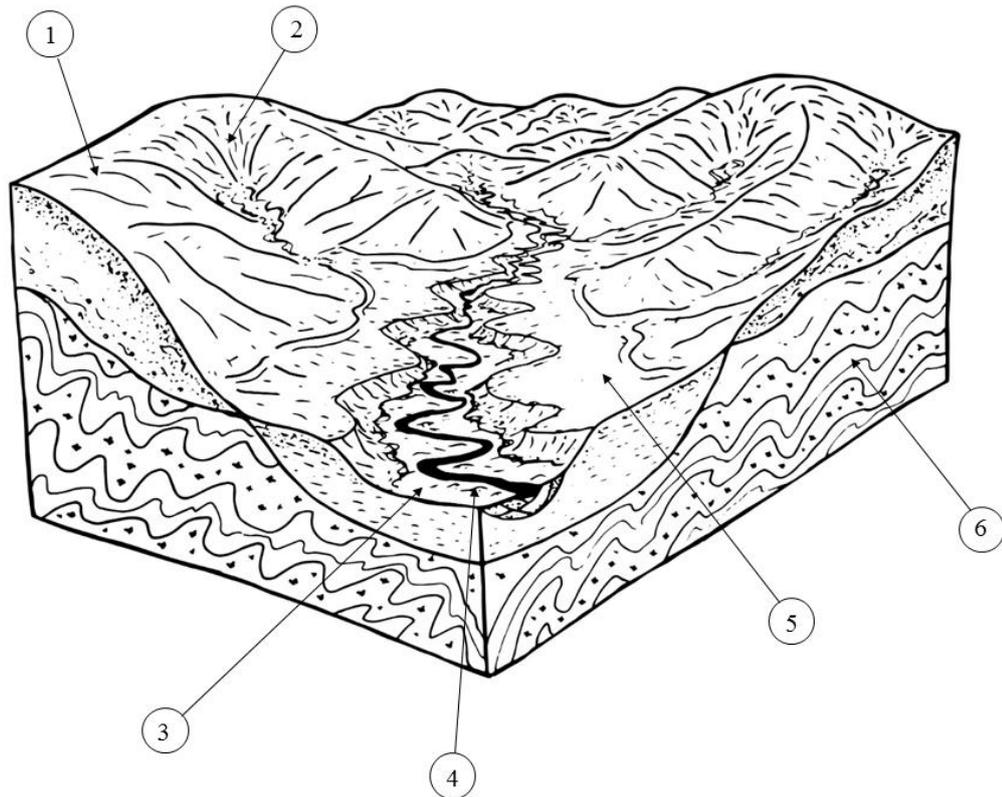


Figura 1. Modelo da forma de dissecção típica dos Mares de Morros na Faixa Móvel Atlântica, em condição de Planalto elevado (> 700 m) e clima mais úmido e frio: 1 = Latossolos em morros e encostas convexas; 2 = Cambissolos em ravinhas anfeiteátricas; 3 = Gleissolos e Neossolos Flúvicos no leito menor e maior, respectivamente ; 4 = Rio, 5 = Argissolos e Cambissolos, e 6 = Saprolito de gnaiss (adaptado de Corrêa, 1984 e Schaefer, 2013).

Os terraços chamam a atenção por serem os locais de maior potencialidade ao uso mecanizado, característica a qual os fazem um dos compartimentos mais importantes da paisagem, principalmente do ponto de vista econômico (Corrêa, 1984). Eles são produtos da deposição de sedimentos do Quaternário que ocorrem ao longo

dos vales e vias fluviais, constituídos predominantemente por silte e argila (Corrêa, 1984; Nunes et al., 2000; 2001; Santos et al., 2010; Celarino e Ladeira, 2017).

Na composição mineralógica, encontra-se essencialmente quartzo, micas e caulinita pseudomorfo de biotita nas frações areia e silte; caulinita, goethita, hematita e gibbsita na fração argila (Pinto et al., 1972; Corrêa, 1984; Nunes et al., 2000; Celarino e Ladeira, 2017; Pacheco et al., 2018). No caso dos minerais das frações grosseira (areia e silte), são oriundos principalmente de materiais pré-intemperizados dos gnaisses do Complexo Piedade (Noce et al., 2007), transportados majoritariamente em suspensão por vias fluviais (Corrêa, 1984; Celarino e Ladeira, 2017).

Do ponto de vista pedológico, os solos de terraços são difíceis de enquadramento taxonômico (Corrêa, 1984; Nunes et al., 2001) e de compreender a pedogênese, uma vez que a gênese da cor ainda possui lacunas (Corrêa., 1984) e a eventual presença de cerosidade comum descrita em campo, principal critério utilizado na classificação do solo como Argissolo, não é evidente na micromorfologia (não detecção de cutãs) (Nunes et al., 2000).

A sedimentação e a pedogênese representam os processos responsáveis pela diferenciação de solos formados em antigas superfícies de deposição (terraços) (Sauer et al., 2010; Nascimento et al., 2015; Celarino e Ladeira, 2017). Esses autores relataram que o transporte e a deposição dos sedimentos sofrem influência dos ciclos hidrológicos. Com isso as propriedades dos solos aluviais registram as mudanças das condições de equilíbrio, onde o menor fluxo de deposição possibilita o aumento da

intensidade dos processos de formação do solo, e o maior fluxo de deposição dificulta a evolução da pedogênese. Nesse contexto, a contribuição desses processos na gênese e diferenciação dos solos de terraços nos Mares de Morros Florestados na Zona da Mata Mineira ainda necessita de avaliação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AB'SABER, A.N. **Províncias geológicas e domínios morfoclimáticos no Brasil.**
Geomorfologia, São Paulo, (20): 26p. 1970.
- AB'SÁBER A.N. **Os domínios de natureza no Brasil: potencialidades paisagísticas.** 7. ed. São Paulo: Ateliê Editorial; 2012.
- CAMARGO, L.A.; JÚNIOR, J.M.; PEREIRA, G.T.; BAHIA, A.S.R.S.; Clay mineralogy and magnetic susceptibility of Oxisols in geomorphic surfaces. **Sci. Agric.** 71, 244-256, 2014.
- 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. **Rev Bras Cienc Solo.** 2017; 41: e0160379.
- 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. **Sci Agric.** 2018; 75: 410-419.
- CARVALHO FILHO, A; INDA, A.V; FINK, J.R; CURI, N. Iron oxides in soils of different lithological origins in Ferriferous Quadrilateral (Minas Gerais, Brazil). **Appl Clay Sci.**; 118: 1-7. 2015.

- CAUSEVIC, H; MORRÁS, H; MIJOVILOVICH, A; SARAGOVI, C. Evidences of the stability of magnetite in soil from Northeastern Argentina by Mössbauer spectroscopy and magnetization measurements. **Physica B.**; 354: 373-376, 2004.
- CELARINO, A.L.S.; LADEIRA, F.S.B. How fast are soil-forming process in Quarternary sediments of a tropical flooplain? A case study in southeast Brazil. **Catena**, 156: 263 – 280, 2017.
- COEY, J.M. **Magnetism and magnetic matter**. Cambridge University Press, Cambridge, 2009. 632pp.
- CORNELL, R.M; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence, and Uses**. Weinheim, Wiley VCH (664p.), 2003.
- CORRÊA, G.F. **Modelo de evolução e mineralogia da fração argila de solos do planalto de Viçosa, MG** [dissertação]. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa; 1984.
- COSTA, S.A.D; KER, J.C; SIMÕES, D.F.F; FONTES, M.P.F. FABRIS, J.D, ANDRADE, F.V. Pedogenesis and classification of Latosols developed from itabirites in the region of Quadrilátero Ferrífero, MG. **Rev Bras Cienc Solo**; 38: 359-71, 2014.
- COSTA, A.C.S; BIGHAM, J.M; RHOTON, F.E; TRAINA, S.J. Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil. **Clays Clay Miner**; 47: 466-473, 1999.

- DONAGEMMA, G.K; HUIZ, H.A.; FONTES, M.P.F.; KER, J.C.; SCHAEFER, C.E.G.R. Dispersão de Latossolos em resposta à utilização de pré-tratamentos na análise textural. **R. Bras. Ci. Solos**, 27: 765-772, 2003.
- DUNLOP, D.J. Theory and application of the day plot (Mrs/Ms versus Hcr/Hc). 2. Application to data for rocks, sediments, and soils. **J. Geophys. Res.** 107, B32057, 2002.
- EGGLETON, R.A.; SCHULZE, D.G.; STUCKI, J.W. **Introduction to crystal structure of iron-containing minerals.** In: Stuck, J.M., Goodman, B.A.; Schwertmann, U. (eds). Nato Asi Series Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Iron in Soils and Clay Minerals. Dordodrecht, Reidel Publishing Co., 1988, 893p.
- FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. **Soil Science Society of America Journal** 55: 1143-1149, 1991.
- FONTES, M.P.F.; OLIVEIRA, T.S.; COSTA, L.M.; CAMPOS, A.A.G. Magnetic separation and evaluation of magnetization of Brazilian soils from different parent materials. **Geoderma**. 96: 81-99, 2000.
- GALLAGHER, K.J.; FEITKWECHT, W.; MANNWEILLER, W. Mechanism of oxidation of magnetite to γ -Fe₂O₃. **Nature**, 217:1118-1121, 1968.
- JIANG, Z.; LIU, Q.; ROBERTS, A.P.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; ZHANG, Q. A new model for transformation of ferrihydrite to hematite in soils and sediments. **Geology**.; 46: 987-990, 2018.

- KER, J.C. **Mineralogia, sorção e dessorção de fosfatos, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil**. Viçosa: UFV, 1995. 181p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 1995.
- LIU, X.M.; SHAW, J.; JIANG, J.Z.; BLOEMENDAL, J.; HESSE, P.; ROLPH, T.; MAO X.G. Analysis on variety and characteristics of maghemite. **Sci China Earth Sci.**; 53: 1-10, 2010.
- MAXBAUER, D.P.; FEINBERG, J.M.; FOX, D.L. Magnetic mineral assemblages in soil and paleosols as the basis for paleoprecipitation proxies: A review of magnetic methods and challenges. **Earth Sc Rev.** 155: 28-48, 2016.
- MURAD, E.; JONHSTON, J.H. **Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry**. LONG, G.L. (ed.) New York, Plenum Press. 2: 507-582, 1987.
- NASCIMENTO, A.F.; FURQUIM, S.A.C.; GRAHAM, R.C.; RAPHAEL M. BEIRIGO, R.M.; JUNIOR, J.C.O.; COUTO, E.G.; VIDA-TORRADO. Pedogenesis in a Pleistocene fluvial system of the Northern Pantanal – Brazil. **Geoderma**, 255-256: 58-72, 2015.
- NOCE, C.M.; COSTA, A. G.; PIUZANA, D.; VIEIRA, V.S.; CARVALHO, C.M. **Manhuaçu – SF.23-X-B-III, escala 1:100.000: nota explicativa**. UFMG/CPRM, 2007.
- NUNES, W.A.G.A; SCHAEFER, C.E.R.; KER, J.C, FERNANDES FILHO, E.I. Caracterização micropedológica de alguns solos da Zona da Mata Mineira. **Rev Bras Cienc Solo**. 24:103-15, 2000.

- NUNES, W.A.G.A.; KER, J.C.; SCHAEFER, C.E.G.R.; Fernandes Filho, E.I.; Gomes, F.H. Relação solo-paisagem-material de origem e gênese de alguns solos do domínio do “Mar de Morros”, Minas Gerais. **R. Bras. Ci.Solo**, 25:341-354, 2001.
- OLIVEIRA, T.S.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M.; HORN, A.H. Relationship between magnetization and trace elements content of Brazilian soils from different parent materials. U.S.A., **Soil Science** 165: 825-834, 2000.
- PACHECO, A.A.; KER, J.C.; SCHAEFER, C.E.G.R.; FONTES, M.P.F.; ANDRADE, F.V.; MARTINS, E.S.; OLIVEIRA, F.S. Mineralogy, micromorphology and genesis of soil with varying drainage along a hillslope on granitic rocks of the atlantic florest biome, Brazil. **Rev. Bras. Cienc. Solo**. 42:e0170291, 2018.
- PINTO, O.C.B.; YAHNER, J.E.; ROTH, C.B. **Natureza e formação de caolinita em forma de pseudomorfa, em solos de Viçosa, Minas Gerais**. *Experientiae*, 13:383-42, 1972.
- POGGERE, G.C.; INDA, A.V.; BARRÓN, V.; KÄMPF, N.; BRITO, A.D.B.; BARBOSA, J.Z.; CURI, N. Maghemite quantification and magnetic signature of Brazilian soils with contrasting parent materials. **Appl Clay Sci**. 161: 385-394, 2018.
- RAMOS, P.V.; DALMOLIN, R.S.D.; JUNIOR, J.M.; SIQUEIRA, D.S.; ALMEIDA, J.A.; MOURA-BUENO, J.M. Magnetic susceptibility of soil to differentiate soil environments in Southern Brazil. **Rev Bras Cienc Solo**. 41: e0160189, 2017.

- SANTOS, A.C.; PEREIRA, M.G.; ANJOS, L.H.C.; BERNINI, T.A.; COOPER, M. NUMMER, A.R.; FRANCELINO, M.R. Gênese e Classificação de Solos numa topossequência no ambiente de Mar de Morros do médio vale do Paraíba do Sul, RJ. R. **Bras. Ci. Solo**, 34:1297, 2010.
- SAVIAN, J.F.; ERNESTO, M.; ALVES, O.C.; BERQUÓ, T.S. Magnetic properties of a soil from Southeastern Brazil in the presence of magnetic biomineralization by social insects. **Geoderma**. 295: 98-106, 2017.
- SCHAEFER, C. **Bases físicas da paisagem brasileira: estrutura geológica, relevo e solos**. Tópicos especiais em Ciência do Solo (Eds. Adelson Arauno e Bruno Alves). SBCS, Viçosa, 2013.
- SCHWERTMANN, U.; FECHTER, H. The influence of aluminum on iron oxides: XI. Aluminum-substituted maghemite in soils and its formation. **Soil Sci Soc Am J.**; 48: 1462-3, 1984.
- SIDHU, P.S.; GILKES, R.J.; POSNER, A.M. Mechanism of the low temperature oxidation of synthetic magnetite. **J. Nucl. Chem.** 39:1953-1958, 1977.
- SIDHU, P.S. Transformation of trace element-substituted maghemite to hematite. **Clay and Clay Minerals**. 1:31-38, 1988.
- SILVA, A.R.; SOUZA JUNIOR, I.G.; COSTA, A.C.S. Magnetic susceptibility of B horizon of soils in the state of Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 34: 329-337, 2010 (in Portuguese, with abstract in English).

SILVA, A.C.; SOUZA, S.; FABRIS, J.D.; BARBOSA, M.S.; BARRAL, U.M.; COSTA, R.V. Chemical-mineralogical characterization of magnetic materials from magnetic soil of the southern Espinhaço Mountain Chain and of the Upper Jequitinhonha Valley, state of Minas Gerais, Brazil. **Rev Bras Cienc Solo**. 48: 1462-3, 2017.

SINGER, M.J.; BOWER, L.H.; VEROSUB, K.L.; FINE, P.; TENPAS, J. Mössbauer spectroscopic evidence for citrate-bicarbonate-dithionite extraction of maghemite from soils. **Clays Clay Miner**. 43: 1-7, 1995.

SOUSA DV, KER JC, SCHAEFER CER, RODET MJ, GUIMARÃES LM, FELIX JF. Magnetite originating from bonfires in a Brazilian prehistoric Anthrosol: A micro-Raman approach. **Catena**, 171: 552-564, 2018.

CAPÍTULO 2

EVOLUÇÃO MINERALÓGICA DE LATOSSOLOS VERMELHOS MAGNÉTICOS DERIVADOS DE DIFERENTES LITOLOGIAS NO BRASIL

RESUMO

SILVA FILHO, Luiz Aníbal. **Evolução mineralógica de Latossolos Vermelhos magnéticos derivados de diferentes litologias no Brasil**. Viçosa: UFV, 2019. Cap.2, 49p. (Tese – Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas).

Os óxidos de Fe ferrimagnéticos são importantes componentes de solos que abrangem o território do Brasil. A distinção, a origem e a avaliação da influência desses minerais no magnetismo e geoquímica é um desafio para os mineralogistas. Este trabalho teve como objetivo caracterizar Latossolos Vermelhos ricos em Fe derivados de diferentes rochas máficas e avaliar o magnetismo e geoquímica. Para tanto, em amostras de horizontes Bw foram realizadas medidas magnéticas, dissoluções químicas e caracterização mineralógica por difratometria de raios-X associada ao refinamento Rietveld, espectroscopia Raman e espectroscopia Mössbauer. Os resultados mostram que a magnetita é herdada do material de origem e a sua oxidação leva à formação da maghemita. Nas frações grossas (areia e silte) coexistem magnetita e maghemita na forma de partículas interestratificadas magnetita-maghemita-hematita, identificadas por espectroscopia Raman. Isso resultou em limitação na distinção entre magnetita e maghemita por espectroscopia Mössbauer. A maghemita representa o único mineral ferrimagnético presente na fração argila. A influência de ambos os minerais magnéticos, magnetita e maghemita, na suscetibilidade magnética e no teor total de elementos traço é determinado pelo grau de evolução dos solos. De modo geral, as frações grossas (areia e silte) contribuem com a maior parte do teor de oligoelementos e a fração argila com a suscetibilidade magnética dos solos.

ABSTRACT

SILVA FILHO, Luiz Aníbal. **Mineralogical evolution of magnetic Rhodic Oxisols under different lithological influences in Brazil**. Viçosa: UFV, 2019. Ch. 2, 49p. (PhD tesis – Soil Science and Plant Nutrition).

Ferrimagnetic Fe oxides are important components of soils that cover the Brazilian territory. The distinction, origin, and evaluation of the influence of these minerals on magnetism and geochemistry is a challenge for mineralogists. This work aimed to characterize Fe-rich Red Latosols derived from different mafic rocks and to evaluate magnetism and geochemistry. For this purpose, in Bw horizon samples, magnetic measurements, chemical dissolutions and mineralogical characterization by X-ray diffraction associated with Rietveld refinement, Raman spectroscopy and Mössbauer spectroscopy were performed. The results show that magnetite is inherited from the source material and its oxidation leads to the formation of maghemite. In coarse fractions (sand and silt), magnetite and maghemite coexist as magnetite-maghemite-hematite interstratified particles, identified by Raman spectroscopy. This resulted in a limitation in the distinction between magnetite and maghemite by Mössbauer spectroscopy. Maghemite represents the only ferrimagnetic mineral present in the clay fraction. The influence of both magnetic and magnetite minerals on magnetic susceptibility and total trace element content is determined by the degree of soil evolution. In general, coarse fractions (sand and silt) contribute most of the trace elements content and the clay fraction with the magnetic susceptibility of soils.

1. INTRODUÇÃO

Os Latossolos são de interesse global em razão de seu potencial de uso agrícola com manejo altamente tecnificado. No Brasil, eles ocorrem principalmente nas regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul; geralmente, são derivados de rochas máficas tais como basalto, gabro, diabásio, tufito e itabirito, e apresentam forte atração magnética devido as elevadas concentrações de óxidos de Fe ferrimagnéticos (magnetita e maghemita) (Costa et al., 1999; Costa et al., 2014; Camêlo et al., 2018; Poggere et al., 2018). Esses minerais têm sido frequentemente usados em estudos de pedogênese (Silva et al., 2017; Camêlo et al., 2018), de estratificação dos ambientes (Ramos et al., 2017) e de fertilidade dos solos (Costa et al., 2018) no Brasil e em outros lugares do mundo.

Dentre os processos de gênese da magnetite e maghemite em solos, podemos destacar a transformação da maghemite através da oxidação atmosférica da magnetita herdada do material de origem (litogênica) (Fontes e Weed, 1991; Camêlo et al., 2018), e a neoformação de magnetite e maghemite a partir de óxidos de Fe pedogênicos em ambientes redutores sob altas temperaturas (500 - 1000 °C). Esse último processo é

comum em áreas com influência de queimadas, onde a expressividade magnética é maior nos horizontes superficiais do solo (Schwertmann e Fechter, 1984; Sousa et al., 2018). A magnetite também pode ser originada através do processo de mineralização biogênica (Maher, 1998; Savian et al., 2017), e a maghemite, a partir da desidratação e rearranjo estrutural da ferridrita (Barrón e Torrent, 2002; Jiang et al., 2018).

Em solos derivados de rochas máficas, a maghemita é usualmente originada a partir da oxidação atmosférica da magnetita herdada do material de origem (Fontes e Weed, 1991; Camêlo et al., 2018). Por isso, vários autores reportam a predominância de magnetita nas frações grossas (areia e silte) e maghemita na fração argila (Costa et al., 1999; Carvalho Filho et al., 2015; Camêlo et al., 2018; Poggere et al., 2018) de Latossolos Vermelhos ricos em Fe. No entanto, ambos os minerais podem constituir diferentes frações granulométricas do solo ou estar unicamente presente em todas elas (Causevic et al., 2004; Maxbauer et al., 2016; Silva et al., 2017; Costa et al., 2018).

Alguns autores têm reportado a dificuldade de distinção da magnetite e maghemite por técnicas convencionais tais como difratometria de raios-X, em razão da semelhança entre os planos atômicos de ambos os minerais (Fontes et al., 2000; Camêlo et al., 2018), e espectroscopia Mössbauer, devido aos diferentes graus de oxidação da magnetite em solos (Singer et al., 1995). Por outro lado, a espectroscopia Raman tem sido considerada uma ferramenta rápida e precisa na identificação desses minerais em solos (Hanesch, 2009; Sousa et al., 2018); embora, ainda pouco utilizada em trabalhos com Latossolos Vermelhos com atração magnética espontânea.

Uma vez que a magnetite e a maghemita podem apresentar diferentes graus de estabilidade (Sidhu, 1980), e ainda influenciar variavelmente a suscetibilidade magnética e a reserva de elementos traço em solos (Camêlo et al., 2018), a correta diferenciação desses minerais possibilitará uma melhor compreensão dos aspectos

pedológicos, magnéticos e geoquímicos dos solos, com implicações diretas sobre o gerenciamento das operações de manejo agrícola e ambiental. Portanto, o objetivo desse trabalho foi caracterizar mineralogicamente Latossolos Vermelhos ricos em Fe desenvolvidos de diferentes rochas máficas no Brasil, e avaliar as implicações sobre as suas propriedades magnéticas e geoquímicas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

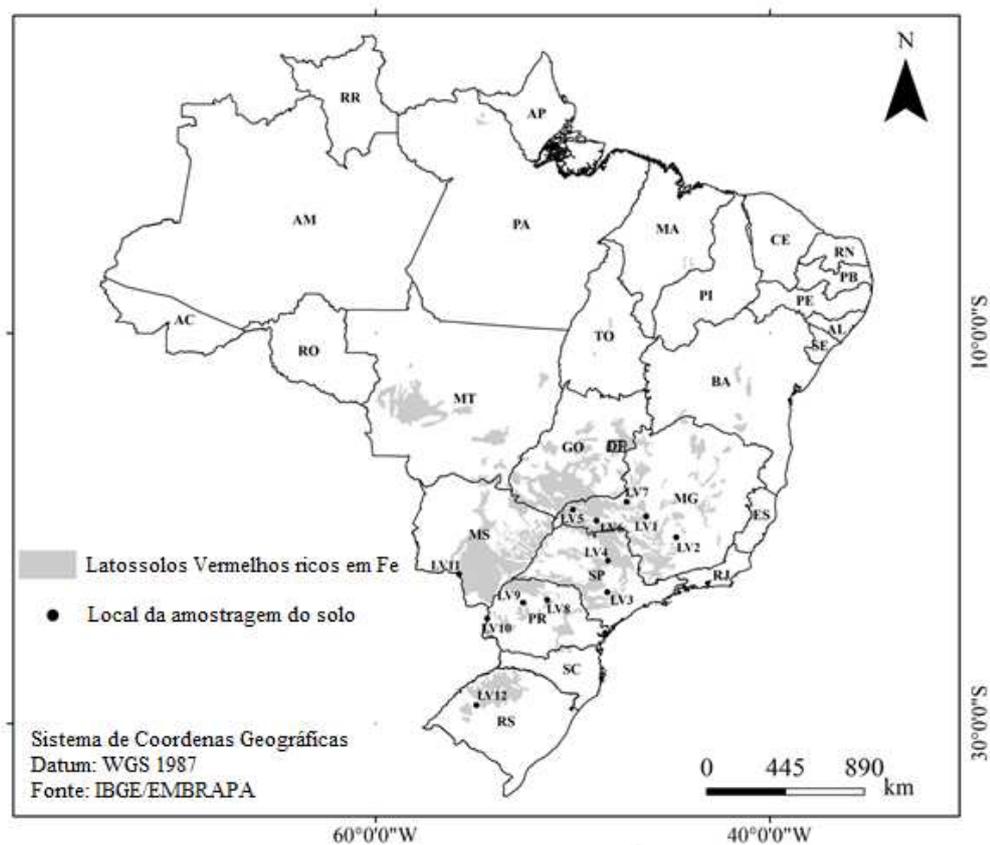
2.1. Procedimentos de amostragem e caracterização do solo

Amostras de horizontes Bw de doze Fe-rich Rhodic Oxisols originados de rochas máficas (8 basalt, 2 tuffite, 1 diabase and 1 itabirite) no Brasil foram coletadas a uma profundidade de 80-100 cm (Figura 1), e em seguida secas ao ar, destorroadas e passadas em peneiras com malha de 2 mm de diâmetro para obter a fração terra fina seca ao ar (ADFE). Para a classificação taxonômica dos solos foram determinadas na TFSA, a composição granulométrica, densidade de partículas, pH (H₂O e KCl 1 mol L⁻¹), Ca e Mg trocáveis, Na, K e P extraídos com Mehlich-1, Al trocável e acidez potencial (H+Al) (Teixeira et al., 2017).

A TFSA dos solos foi submetida à dispersão com NaOH 0,1 mol L⁻¹ e agitação mecânica em baixa velocidade (50 rpm) por 16 h (Jackson, 1979) para a separação da fração areia (2 – 0,05 mm) por peneiramento, e das frações silte (0,05 – 0,002 mm) e argila (< 0,002 mm), por sedimentação de acordo com a lei de Stokes. O concentrado magnético da fração magnética da areia (CM) foi separado com auxílio

de um ímã permanente de mão, e submetido a lavagens sucessivas com água destilada.

Todas as frações obtidas foram secas em estufa de circulação forçada de ar a 45 °C.



LEGENDA DE DESCRIÇÃO

Amostras	SSS ¹	Material de origem	Localização	Coordenadas geográficas		Elevação (m)
				Latitude (S)	Longitude (W)	
LV ₁	Rhodic Hapludox	Tufito	Tiros - MG	19°10'46"	45°58'35"	1,135
LV ₂	Rhodic Acrudox	Itabirito	Nova Lima - MG	20°4'03"	43°58'45"	1,383
LV ₃	Rhodic Hapludox	Diabásio	Piracicaba - SP	22°40'00"	47°35'00"	580
LV ₄	Rhodic Hapludox	Basalto	Ribeirão Preto - SP	21°11'	47°93'	550
LV ₅	Rhodic Hapludox	Basalto	Capinópolis - MG	18°41'05"	49°34'51"	564
LV ₆	Rhodic Hapludox	Basalto	Uberlândia - MG	18°53'03"	48°06'37"	888
LV ₇	Rhodic Acrudox	Tufito	Patos de Minas - MG	18°42'30"	46°27'11"	893
LV ₈	Rhodic Hapludox	Basalto	Ibiporã - PR	23°16'49"	51°01'51"	406
LV ₉	Rhodic Hapludox	Basalto	Maringá - PR	23°21'	52°03'	450
LV ₁₀	Rhodic Hapludox	Basalto	Palotina - PR	24°20'	53°50'	320
LV ₁₁	Rhodic Hapludox	Basalto	Dourados - MS	22°14'	54°49'	430
LV ₁₂	Rhodic Acrudox	Basalto	São Miguel das Missões - RS	29°03'	53°50'	465

¹ Soil Survey Staff (2014).

Figura 1. Mapa de distribuição dos Latossolos Vermelhos ricos em Fe no Brasil, descrição das amostras estudadas e a sua classificação de acordo com a U.S. Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 2014).

2.2. Análises mineralógicas

2.2.1. Difratometria de raios-X

Os minerais das frações areia, silte e argila foram identificados por difratometria de raios-X (XRD) em aparelho X'PERT PRO PANALYTICAL, com radiação $\text{CoK}\alpha$ e monocromador de grafite operado a 40 kV e 40 mA, e escaneamento a partir de 4 a 70 $^{\circ}2\theta$ em passos de 0.02 $^{\circ}2\theta/3s$. As frações areia e silte foram aleatoriamente orientadas em lâminas escavadas (montagem em pó), e a fração argila, orientadas em lâminas por esfregação.

Os óxidos de Fe foram concentrados na fração argila após tratamento com solução alcalina ($\text{NaOH } 5 \text{ mol L}^{-1}$) (Norrish e Taylor, 1961). Em seguida, os concentrados foram macerados em almofariz de ágata juntamente com 10 % de NaCl (padrão interno) e montados em pó. Um equipamento modelo SHIMADZU XRD 6100, com radiação $\text{CuK}\alpha$ e monocromador de grafite, operado a 40 kV e 40 mA, e escaneamento a partir de 15 a 70 $^{\circ}2\theta$ em passos de 0,02 $^{\circ}2\theta/5s$ foi utilizado na análise mineralógica dos concentrados de óxidos de Fe.

Os conteúdos e parâmetros cristalográficos dos óxidos de Fe foram determinados através do refinamento Rietveld dos padrões de XRD, usando o software RIETICA 4.2 (Hunter & Howard, 2000) e a base de dados cristalográficos do MINCRYST (<http://database.iem.ac.ru/mincryst>). O refinamento consistiu em uma função polinomial para a linha de base, os picos foram ajustados através do modelo pseudo-voigt, e os parâmetros dos ângulos de Bragg U, V e W para calcular a largura à meia altura (WHH), em que $\text{WHH} = (\text{Utan}^2\theta + \text{Vtan}\theta + \text{W})^{1/2}$ (Caglioti et al., 1958). A qualidade dos refinamentos foi avaliada pelo índice R_{exp} (Young, 1995), em que valores até 20 são considerados aceitáveis (Poggere et al., 2018).

A dimensão média do cristal (DMC) foi calculada a partir da largura à meia altura (WHH) dos picos 110 e 111 da goethita (Gt), 104, 110 e 012 da hematita (Hm) e 220 e 400 da maghemita (Mh) utilizando a equação 1 proposta por Scherrer (Klug e Alexander, 1974), com a correção da WHH estabelecida pela equação 2 (Melo et al., 2001).

$$DMC_{(hkl)} = (K \times \lambda \times 57,3) / (WHH_{(hkl)} \times \cos \Theta) \quad (1)$$

Onde,

K = constante (0.9)

λ = comprimento de onda da radiação Cu-K α

57,3 = fator de conversão de graus para radianos

WHH_(hkl) = difração em estudo (em °2 Θ) corrigida pela equação 2, descrita a seguir:

$$Y = 1,0005 - 4,3335 \times X^2 + 4,9618 \times X^{2,5} - 1,6277 \times X^3 \quad (2)$$

Em que: Y = β/B ; X = b/B, sendo:

B = WHH da difração em estudo (em °2 Θ) e b = WHH do padrão interno (NaCl) (em °2 Θ)

β = WHH_(hkl) corrigida

A substituição isomórfica de Fe por Al (SI) na estrutura da Gt (Equação 3), Hm (Equação 4) e Mh (Equação 5) foi estimada pela regressão entre o volume da célula unitária e o grau de IS [Al/(Fe + Al), mol mol⁻¹]. Assim:

$$SI_{Gt} = 17,30 - 5,72 \times c_0, \text{ sendo } c_0 = \text{tamanho da célula } (1/d_{111}^2 - 1/d_{110}^2)^{0,5} \text{ (Schulze, 1984) (3)}$$

$$SI_{Hm} = 31,09 - 6,17 \times a_0, \text{ sendo } a_0 = 2 \times d_{110} \text{ (Schwertmann et al., 1979) (4)}$$

$$SI_{Mh} = (0,8343 - a_0) / 2,22 \times 10^{-4}, \text{ } a_0 \text{ obtida pelo refinamento Rietveld (Schwertmann e Fechter, 1984, adaptado) (5)}$$

2.2.2. Espectroscopia Raman

A superfície dos grãos presentes no concentrado magnético (CM) foi fotografada usando um microscópio ótico, e em seguida, os espectros Raman foram obtidos em regiões selecionadas usando um espectrômetro MicroRaman InVia Renishaw, equipado com laser de diodo para excitação em 785 nm. Após a calibração do equipamento com padrão interno de Si, os espectros Raman foram obtidos com objetiva de 50x (longa) e potência do laser em 0,08 mW, com resolução espacial na amostra de aproximadamente 1 μm . Os espectros passaram por ajuste da linha de base e deconvolução em Lorentzianas com o auxílio do software Peakfit 4.12. O banco de dados do projeto RRUFF (<http://rruff.info/>), Bersani e Lottici (1999), Gasparov et al. (2000) e Chamristki e Burns (2005) foram usados para identificar os modos vibracionais presentes nos espectros Raman.

2.2.3. Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe

Os espectros Mössbauer das frações areia e argila foram obtidos em temperatura ambiente ($\approx 298\text{ K}$) usando um espectrômetro Mössbauer convencional em geometria de transmissão de raios gama, com aceleração constante de uma fonte de ^{57}Co em matriz de Rh e aproximadamente 50 mCi de atividade. Os deslocamentos isoméricos foram corrigidos em relação ao αFe em temperatura ambiente, usando um padrão para a calibração da escala de velocidade Doppler. Os dados foram ajustados usando um algoritmo dos mínimos quadrados através do software WinNormos™ for Igor™ Pro 6.1.

2.3. Medidas magnéticas

A suscetibilidade magnética volumétrica (κ , adimensional) em baixa (κ_{lf}) (0,47 kHz) e alta frequência (κ_{hf}) (4,70 kHz) foram determinadas na TFSA e nas diferentes frações granulométricas (areia, silte e argila) utilizando o sistema Bartington MS2 acoplado ao sensor MS2B. A suscetibilidade magnética por unidade de massa (χ_{lf} , $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$) e a frequência dependente da suscetibilidade magnética (χ_{fd} , %) foram calculadas pelas equações 6 e 7, respectivamente (Dearing, 1999):

$$\chi_{lf} = (10 \times \kappa_{lf}) / m \quad (m = \text{massa (g)}) \quad (6)$$

$$\chi_{fd} = 100 \times (\kappa_{lf} - \kappa_{hf}) / \kappa_{lf} \quad (7)$$

Os valores da χ_{lf} da TFSA também foram estimados através do somatório dos produtos dos teores de areia, silte e argila e seus respectivos valores de χ_{lf} conforme a seguinte equação 8:

$$\chi_{lf(TFSAest)} = \sum (\text{teor da fração granulométrica (g kg}^{-1}\text{)} \times \chi_{lf} / 1000) \quad (8)$$

2.4. Análises geoquímicas

Os teores de Fe, Al, Ti e Si na TFSA foram extraídos por digestão sulfúrica (Teixeira et al., 2017). Os teores de Fe também foram determinados na fração argila após cinco extrações com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (Fe_d) (Mehra & Jackson, 1960), e uma única extração com oxalato ácido de amônio (Fe_o) (McKeague & Day, 1996). Os teores Fe extraídos com H_2SO_4 1,8 mol L^{-1} (Fe_{sulf}) (Schwertmann & Fechter, 1984), estão relacionados ao momento em que os resíduos da fração argila atingiram valores de $\chi_{lf} < 10\%$ do valor antes da extração; isto é uma adaptação do método proposto por Schwertmann e Fechter (1984), conforme realizado por Poggere

et al. (2018). Os elementos obtidos pelos extratores foram quantificados por espectrometria de absorção atômica.

Os elementos traço (TE) Co, Cu, Ni, V, Zn, Mn e Cr foram extraídos das frações TFSA, areia, silte, argila e SMF com mistura ternária de ácidos fortes (nitríco, perclórico e fluorídrico) (Teixeira et al., 2017) e quantificados por espectrometria de emissão ótica em plasma induzido (ICP-OES). Os valores do somatório de TE também foram estimados através do somatório dos produtos dos teores de área, silte e argila e suas respectivas concentrações totais de TE conforme equação 9.

$$TE_{(TFSA_{est})} = \sum (\text{teor da fração granulométrica (g kg}^{-1}\text{)} \times TE / 1000) \quad (9)$$

3. RESULTADOS

3.1. Caracterização mineralógica dos solos

A composição mineralógica dos Latossolos Vermelhos ricos em Fe é homogênea, com picos de DRX indicativos de quartzo (Qz), ilmenita (Il), anatásio (An), rutilo (Rt), magnetite/maghemite (Mt/Mh), caulinita (Ka), gibbsita (Gb), hematita (Hm), goethita (Gt) e ilita (Ili) (Figuras 2, 3 e 4). Na fração areia, o pico 100 do Qz geralmente apresenta as maiores intensidades, exceto para os solos LV₇, LV₉, LV₁₀ e LV₁₁. O pico 104 da Il foi apenas observado nos solos LV₃ (diabásio) e LV₅ (basalto), enquanto que o An foi identificado em todos os solos, com o pico 101 mais intenso naqueles originados de tufito (LV₁ e LV₇). Os picos 311 e 220 da Mt/Mh foram mais intensos nos solos LV₁ e LV₇, ambos originados de tufito. Os picos indicativos de Ka, Gb e Hm também foram identificados na fração areia da maioria dos solos. Os mesmos minerais foram identificados na fração silte, diferindo apenas por apresentar picos 110 de Rt pouco expressivos na maioria dos solos (LV₁, LV₂, LV₅, LV₈, LV₉, LV₁₀, LV₁₁ e LV₁₂) (Figura 3). Em geral, a intensidade dos picos da Mt/Mh não diferiu

consideravelmente entre as frações grossas (areia e silte); no entanto, na fração silte dos solos LV₂, LV₃, LV₅ e LV₈, o pico 220 desses minerais é inexpressivo.

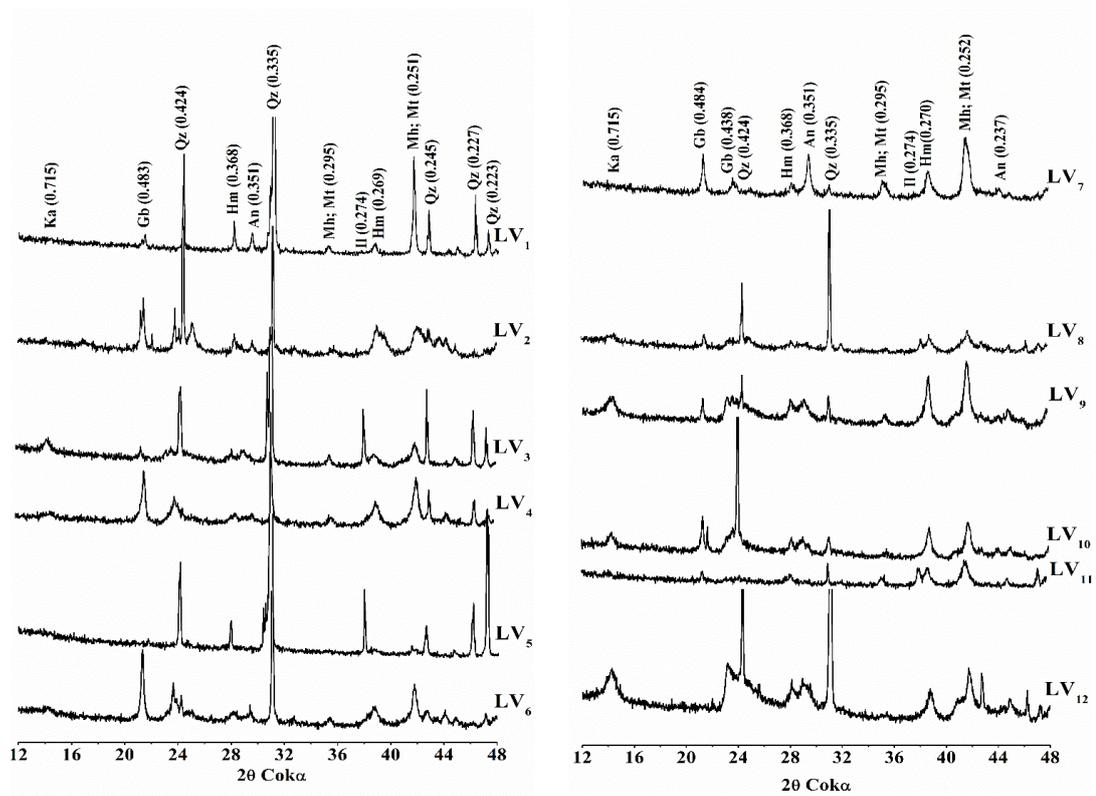


Figura 2. Difratoformas de raios-X da fração areia (método do pó) dos solos. Ka = caulinita, Gb = gibbsita, Qz = quartzo, An = anatásio, Hm = hematita, Mh = maghemita, Mt = magnetita e Il = ilmenita. O número entre parênteses corresponde a distância entre os planos adjacentes em nanômetro (nm).

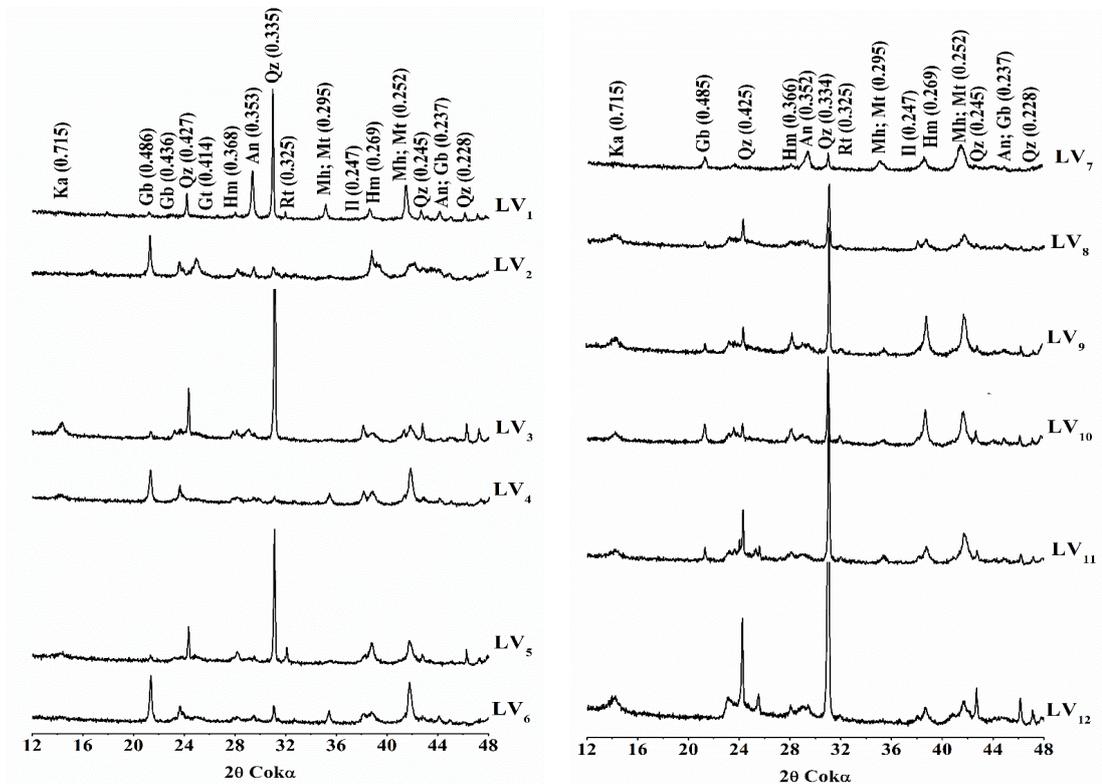


Figura 3. Difratogramas de raios-X da fração silte (método do pó) dos solos. Ka = caulinita, Gb = gibbsita, Qz = quartzo, An = anatásio, Hm = hematita, Gt = goethita, Mh = maghemita, Mt = magnetita, Rt = rutilo e Il = ilmenita. O número entre parênteses corresponde a distância entre os planos adjacentes em nanômetro (nm).

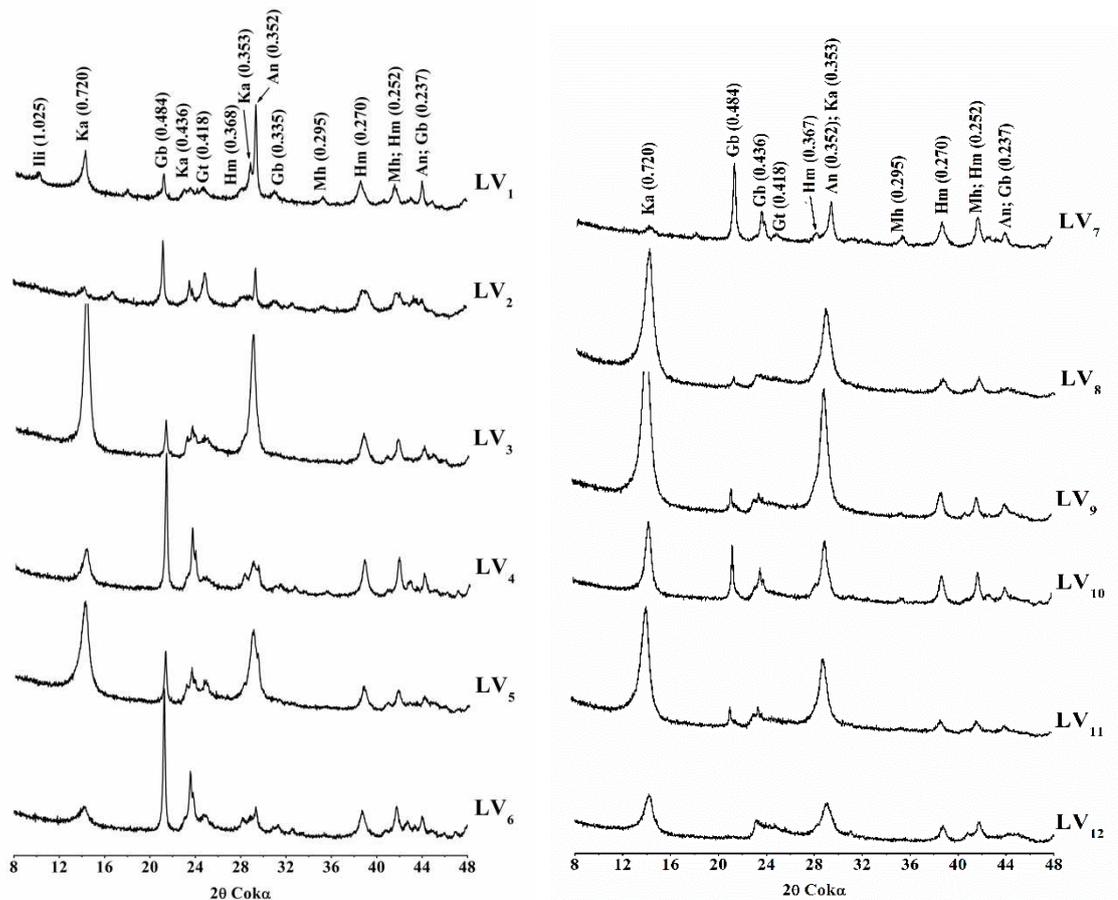


Figura 4. Difratomogramas de raios-X da fração argila (método do esfregaço) dos solos. Ka = caulinita, Gb = gibbsita, Qz = quartzo, An = anatásio, Hm = hematita, Gt = goethita, Mh = maghemita e Ili = illita. O número entre parênteses corresponde a distância entre os planos adjacentes em nanômetro (nm).

Caulinita, Gb, An, Hm, Mh, Gt e Ili foram identificados na fração argila (Figura 4). Os picos 001 e 002 da Ka se destacaram na maioria das amostras, exceto nos solos LV₂, LV₆ e LV₇. Os picos característicos de Gb apenas não foram constatados no solo LV₁₂. Nos solos LV₂, LV₄, LV₆ e LV₇, o pico 002 da Gb

apresentou maior intensidade que o pico 001 da Ka. Embora presente em todos os solos, o pico 101 do An também apresentou maiores intensidades na fração argila dos solos de tufito (LV₁ e LV₇). A Hm foi identificada em todos os solos através dos picos 104 e 110, enquanto o pico 110 da Gt foi observado apenas nos solos LV₁, LV₂, LV₃, LV₄, LV₅, LV₆ e LV₇. Os picos 311 e 220 da Mh também foram identificados na fração argila de todos os solos. O pico 001 da Ili foi observado apenas em LV₁.

O refinamento Rietveld dos difratogramas de raios-X dos concentrados de óxidos de Fe (Figuras 5 e 6) evidenciou grande amplitude nos teores de Hm (255,79 e 748,33 g kg⁻¹), Gt (119,84 a 591,88 g kg⁻¹), Mh (18,73 e 71,47 g kg⁻¹) e An (0 e 324,14 g kg⁻¹) dos solos (Tabela 1). A relação Hm/Gt foi variável, observando-se maiores teores de Hm para os solos LV₃, LV₄, LV₈, LV₉, LV₁₀, LV₁₁ e LV₁₂. Os teores de An foram superiores aos de Hm nos solos LV₁ (324,14 g kg⁻¹) e LV₇ (320,08 g kg⁻¹), e apresentaram correlação positiva com os teores de Ti_s ($r = 0,61$, $p < 0,05$, $n = 12$). O refinamento das fases mineralógicas magnéticas não mostrou bons ajustes (menores R_{exp}) com a Mt, indicando, portanto, inexpressividade ou ausência desse mineral na fração argila dos solos.

A distância interplanar (d) da Gt, Hm e Mh apresentaram valores homogêneos entre os solos, enquanto o DMC foi variável (Tabela 2). As relações de DMC variaram de 0,64 a 2,88 na Gt (A), de 1,03 a 2,55 na Hm (B) e de 0,51 a 1,31 na Mh (C). Os valores da dimensão a da Mh variaram entre 0,831 e 0,833 nm. O processo de refinamento Rietveld também apontou a presença de Mh com sistema cristalino tetragonal em todas as amostras. A substituição isomórfica de Fe por Al variou de 0,155 a 0,287 mol mol⁻¹ na Gt, de 0,067 a 0,177 mol mol⁻¹ na Hm, e 0,059 a 0,144 mol mol⁻¹ na Mh. De acordo com as relações Hm/(Hm+Gt+Mh), Gt/(Hm+Gt+Mh) e

Mh/(Hm+Gt+Mh), os teores de Hm, Gt e Mh representam em média 54, 40 e 5% do total de óxidos de Fe pedogênicos, respectivamente (Tabela 1).

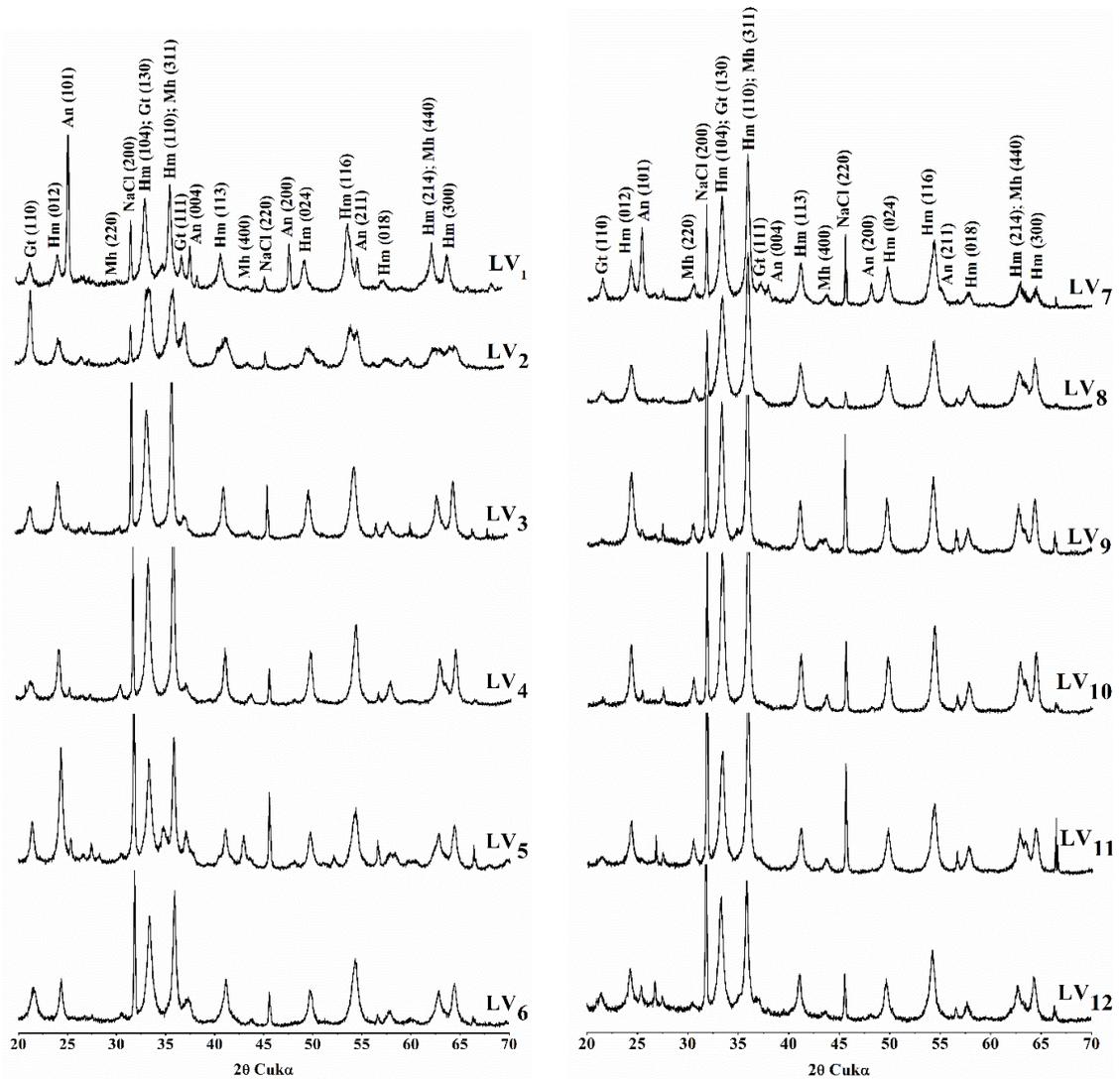


Figura 5. Difratoformas de raios-X da fração argila (método do pó) dos solos após tratamento alcalino com NaOH 5 mol L⁻¹. Gt = goethita, Hm = hematita, An = anatásio, Mh = maghemita, e NaCl = halita (padrão interno).

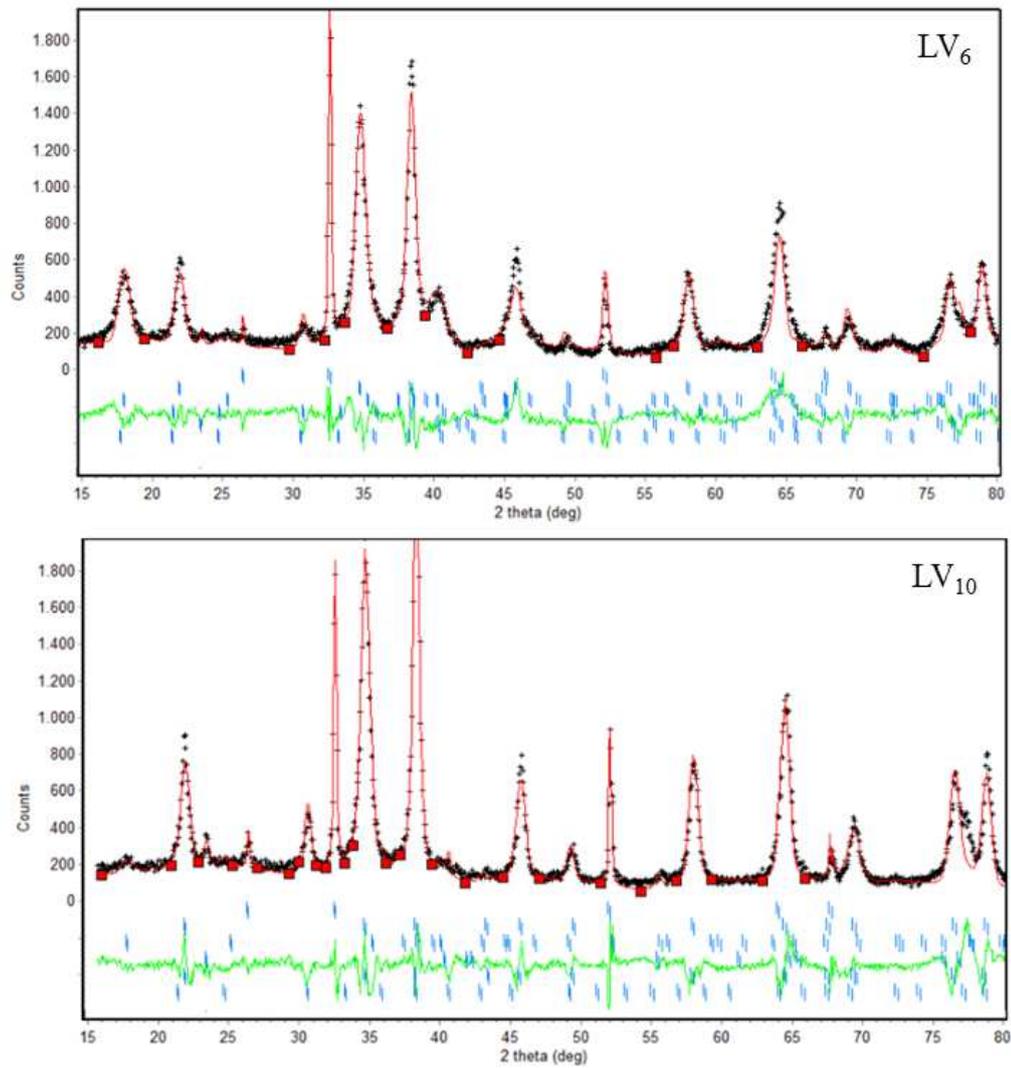


Figura 6. Exemplos de difratogramas de raios-X ajustados pelo método do refinamento Rietveld (fração argila após tratamento alcalino com NaOH 5 mol L⁻¹).

Tabela 1. Estimativa da composição mineralógica da fração argila após tratamento com NaOH 5 mol L⁻¹ pelo método de Rietveld; Hm = hematita, Gt = goethita, Mh = maghemita e An = anatásio.

Amostras	Hm	Gt	Mgh	An	Hm / (Hm+Gt+Mh)	Gt/(Hm+Gt+Mh)	Mh/(Hm+Gt+Mh)
----- g kg ⁻¹ -----							
LV ₁	255,8	401,3	18,7	324,1	0,38	0,59	0,03
LV ₂	455,5	500,5	44,0	0,0	0,46	0,50	0,04
LV ₃	558,7	388,2	26,0	27,1	0,57	0,40	0,03
LV ₄	613,9	302,4	52,3	31,5	0,63	0,31	0,05
LV ₅	307,5	455,3	25,4	211,9	0,39	0,58	0,03
LV ₆	335,6	591,9	49,8	22,7	0,34	0,61	0,05
LV ₇	287,1	321,3	71,5	320,1	0,42	0,47	0,11
LV ₈	517,5	359,5	61,5	61,6	0,55	0,38	0,07
LV ₉	702,3	162,2	44,6	91,0	0,77	0,18	0,05
LV ₁₀	748,3	120,0	63,7	68,0	0,80	0,13	0,07
LV ₁₁	581,3	327,3	49,4	42,0	0,61	0,34	0,05
LV ₁₂	501,0	307,0	27,8	164,2	0,60	0,37	0,03

Tabela 2. Valores da distância interplanar (d), dimensão média do cristal (DMC), relações entre DMC, parâmetro da cela unitária (dimensão a) da maghemita (Mh), e a substituição isomórfica de Fe por Al (SI) na goethita (Gt), hematita (Hm) e maghemita (Mh).

Amostras	Espaçamento d^1							DMC							Relações DMC			Mh ³	SI		
	Gt ₁₁₀	Gt ₁₁₁	Hm ₀₁₂	Hm ₁₀₄	Hm ₁₁₀	Mh ₂₂₀	Mh ₄₀₀	Gt ₁₁₀	Gt ₁₁₁	Hm ₀₁₂	Hm ₁₀₄	Hm ₁₁₀	Mh ₂₂₀	Mh ₄₀₀	A	B	C	a	Gt	Hm	Mh
	----- nm -----															----- mol mol ⁻¹ -----					
LV ₁	0,416	0,243	0,368	0,270	0,251	0,295	0,208	23,297	21,911	21,702	16,953	32,193	13,514	25,155	1,06	1,81	0,54	0,832	0,155	0,097	0,092
LV ₂	0,414	0,242	0,367	0,267	0,249	0,294	0,207	38,483	13,351	15,745	10,468	13,319	30,016	25,705	2,88	1,03	1,17	0,831	0,286	0,177	0,144
LV ₃	0,416	0,243	0,368	0,270	0,251	0,295	0,208	15,657	13,413	18,553	14,569	38,146	15,064	13,981	1,17	2,51	1,08	0,832	0,236	0,131	0,100
LV ₄	0,418	0,243	0,368	0,270	0,251	0,294	0,208	11,873	18,461	28,193	19,728	33,872	19,742	17,842	0,64	1,47	1,11	0,831	0,221	0,113	0,141
LV ₅	0,417	0,243	0,367	0,270	0,251	0,294	0,208	26,156	14,516	28,647	18,342	37,232	14,130	15,675	1,80	1,59	0,90	0,833	0,205	0,112	0,059
LV ₆	0,416	0,242	0,368	0,270	0,251	0,294	0,208	11,602	11,034	25,941	16,062	29,433	14,111	27,822	1,05	1,38	0,51	0,832	0,287	0,067	0,111
LV ₇	0,416	0,243	0,368	0,269	0,251	0,294	0,208	17,986	18,509	21,637	17,429	27,086	19,160	20,928	0,97	1,53	0,92	0,832	0,186	0,122	0,118
LV ₈	0,418	0,243	0,368	0,270	0,251	0,294	0,208	15,892	15,819	15,155	13,833	25,609	17,234	20,777	1,00	2,06	0,83	0,832	0,217	0,103	0,079
LV ₉	0,416	n.d	0,366	0,270	0,251	0,294	0,208	18,029	n.d	17,880	21,562	37,292	18,071	14,890	n.d	2,55	1,21	0,832	n.d	0,114	0,080
LV ₁₀	0,416	n.d	0,369	0,270	0,251	0,294	0,208	12,030	n.d	27,356	22,416	45,625	27,612	33,644	n.d	2,04	0,82	0,832	n.d	0,082	0,102
LV ₁₁	0,416	n.d	0,367	0,269	0,251	0,295	0,208	16,125	n.d	18,427	16,681	25,728	23,225	17,792	n.d	1,70	1,31	0,831	n.d	0,122	0,129
LV ₁₂	0,416	n.d	0,366	0,269	0,250	0,293	0,207	14,527	n.d	15,874	18,734	31,033	13,863	23,330	n.d	2,39	0,59	0,832	n.d	0,123	0,094

¹ corrigido usando NaCl como padrão interno; n.d = não determinado; ² Relações DMC: A = $DMC_{Gt110} / DMC_{Gt111}$, B = $(DMC_{Hm110} \times 0.72) / (DMC_{Hm012} \times 0.59)$ e C = $DMC_{Mh220} / DMC_{Mh400}$; ³ Parâmetro de cela unitária (dimensão a) para Mh cúbica estimado por refinamento Rietveld.

As superfícies das partículas ferrimagnéticas presentes no concentrado magnético (CM) apresentaram um padrão de cor preta e laranja avermelhado (Figura 7a, 7b e 7c). Nas regiões pretas, os espectros Raman mostraram modos vibracionais em 229 (A_{1g}), 249 (E_g), 295 (E_g), 302 (E_g), 414 (E_g), 500 (A_{1g}) e 615 cm^{-1} (E_g) correspondentes à Hm, e bandas variando de 665 a 678 cm^{-1} e de 699 a 718 cm^{-1} relacionadas aos modos vibracionais A_{1g} da Mt e Mh, respectivamente (Hanesch, 2009; Jubb and Allen, 2010; Sousa et al., 2018) (Figura 7d, 7e e 7f). Nas áreas laranja avermelhada, a forte fluorescência impossibilitou a identificação de modos vibracionais.

Os espectros Mössbauer das frações areia e argila são geralmente dominados por sextetos atribuíveis à Hm (fórmula ideal αFe_2O_3) e à Mh (fórmula ideal γFe_2O_3), além de dupletos centrais atribuíveis a Fe^{3+} e Fe^{2+} em Il ($FeTiO_3$) (Figura 8; parâmetros hiperfinos correspondentes nas Tabelas 3 e 4). O duplete central de Fe^{3+} pode ser alternativamente atribuído ao Fe paramagnético de minerais silicatados, ou a óxidos de Fe finamente divididos que apresentam superparamagnetismo em temperatura ambiente. Sextetos atribuíveis à Mt (Fe_3O_4) foram identificados somente na fração areia das dos solos LV₇ e LV₁₁; isto indica o elevado grau de oxidação desse mineral, uma vez que a relação entre as áreas subspectrais do Fe em sítios de coordenação octaédrica e tetraédrica $\{Fe\}/[Fe]$ foi de 0.45 para LV₇ e de 1.12 para LV₁₁.

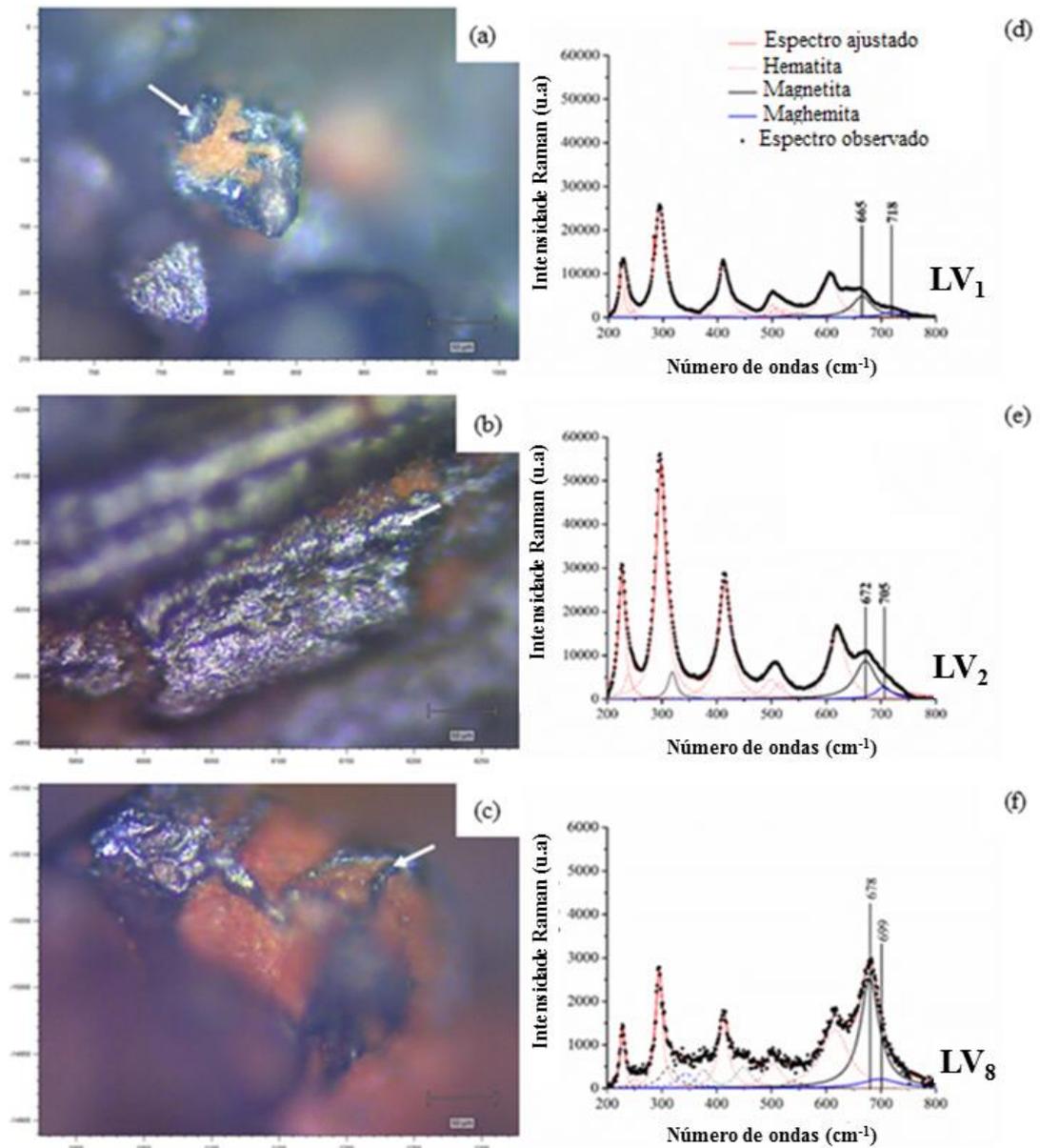


Figura 7. Superfície das partículas magnéticas da fração areia de amostras dos solos LV₁ (a) LV₂ (b) e LV₈ (c) (escala da imagem = 50 μ m) e seus respectivos espectros Raman (d, e, f). A seta branca indica o local de coleta dos espectros Raman (região de cor preta). Esses padrões de imagens (a, b e c) e espectros Raman (d, e, f) são encontrados em todos os solos.

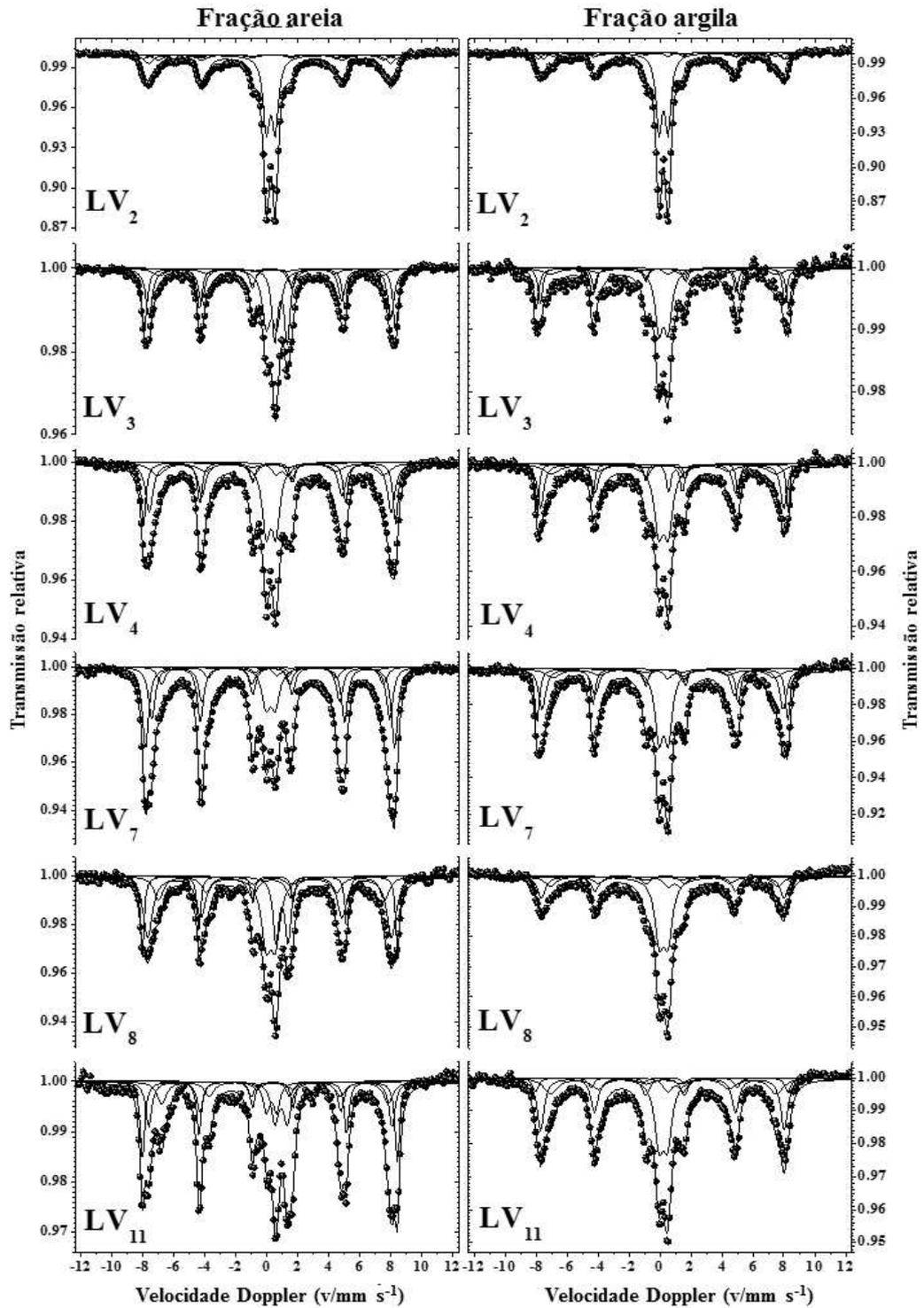


Figura 8. Espectros Mössbauer das frações areia e argila de amostras de solos selecionadas: LV₂, LV₃, LV₄, LV₇, LV₈ e LV₁₁.

Tabela 3. Parâmetros espectrais hiperfinos do ^{57}Fe na temperatura ($\sim 298\text{ K}$) da fração areia de solos selecionados (LV₂, LV₃, LV₄, LV₇, LV₈ e LV₁₁).

Amostra	Local do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$2\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$AR/\%$
LV ₂	Hematita	0,35(1)	-0,13(1)	0,67(2)**	50,6(1)	10,2(4)
	Hematita	0,33(1)	-0,15(1)	0,67(2)**	48,5(1)	23,5(4)
	Maghemita	0,34(1)	0*	0,67(2)**	45,09(3)	14,3(2)
	Fe ³⁺	0,34(1)	0,57(1)	0,49(1)		52,0(1)
LV ₃	Hematita	0,36(1)	-0,14(1)	0,39(3)	50,29(8)	20,8(4)
	Hematita	0,34(1)	-0,10(1)	0,50(3)	48,42(8)	27,1(5)
	Maghemita	0,31(1)	0*	0,97(8)	44,6(3)	15,1(3)
	Fe ³⁺	0,38(1)	0,66(2)	0,63(2)		22,9(1)
	Fe ²⁺	0,99(1)	0,80(1)	0,42(2)		14,1(1)
LV ₄	Hematita	0,36(1)	-0,21(1)	0,37(2)	50,44(5)	15,4(5)
	Hematita	0,35(1)	-0,10(1)	0,57(4)	48,45(7)	29,7(9)
	Maghemita	0,31(1)	0*	1,12(5)	45,3(3)	27,9(9)
	Fe ³⁺	0,3(9)	0,6(9)	0,62(2)**		23,0(1)
	Fe ²⁺	0,9(9)	0,8(9)	0,62(2)**		4,0(1)
LV ₇	Hematita	0,34(1)	-0,12(1)	0,39(2)	50,28(4)	21,1(6)
	Hematita	0,36(1)	-0,12(1)	0,55(2)	48,24(4)	37,7(9)
	Maghemita	0,38(1)	0*	0,94(4)	44,4(1)	23,3(6)
	Fe ³⁺	0,34(1)	0,60(1)	0,70(2)		15,7(1)
	Fe ²⁺	1,12(2)	0,90(3)	0,38(4)		2,2(1)
LV ₈	Hematita	0,37(1)	-0,19(1)	0,27(7)	51,1(2)	8,3(9)
	Hematita	0,32(1)	-0,11(1)	0,72(2)**	48,8(2)	43,4(9)
	Maghemita	0,39(1)	0*	0,72(2)**	45,25(6)	16,9(2)
	Fe ³⁺	0,33(1)	0,66(3)	0,74(3)		22,8(2)
	Fe ²⁺	1,06(2)	0,79(4)	0,44(4)		8,6(2)
LV ₁₁	Hematita	0,37(1)	-0,19(1)	0,35(2)	51,06(3)	23,9(3)
	Magnetita	0,31(1)	0*	0,48(3)	48,71(6)	24,7(4)
		0,60(1)	0*	0,72(3)	45,32(7)	27,6(3)
	Fe ³⁺	0,38(2)	0,66(3)	0,50(4)		8,7(1)
	Fe ²⁺	1,00(1)	0,79(2)	0,56(3)		15,1(1)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; 2ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha à meia altura; B_{hf} = campo hiperfino; AR = área subspectral relativa. Os números entre parênteses são incertezas representadas sobre o último algarismo significativo do valor correspondente, estimadas para cada parâmetro, como resultado do ajuste de funções lorentzianas aos dados das linhas de ressonância, por algoritmo não-linear de minimização da soma dos quadrados dos desvios experimentais. * parâmetro fixado durante o ajuste não-linear pelo método dos mínimos quadrados. ** parâmetro restringido durante o ajuste não-linear pelo método dos mínimos quadrados.

Tabela 4. Parâmetros espectrais hiperfinos do ^{57}Fe na temperatura ($\sim 298\text{ K}$) da fração argila de solos selecionados (LV₂, LV₃, LV₄, LV₇, LV₈ e LV₁₁).

Amostra	Local do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$2\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$AR/\%$
LV ₂	Hematita	0,34(2)	-0,21(3)	0,50(5)	49,5(2)	11,1(4)
	Hematita	0,39(2)	-0,11(4)	0,52(7)	48,0(2)	11,1(4)
	Maghemita	0,40(2)	0*	1,06(8)	44,3(3)	23,1(9)
	Fe ³⁺	0,3(9)	0,6(9)	0,46(1)**		52,2(1)
	Fe ²⁺	1,0(9)	1,0(9)	0,46(1)**		2,5(1)
LV ₃	Hematita	0,37(1)	-0,22(2)	0,38(4)	50,6(1)	20,1(4)
	Hematita	0,36(1)	-0,17(2)	0,33(7)	48,9(1)	13,5(4)
	Maghemita	0,33(3)	0*	1,2(1)	45,2(4)	29,3(4)
	Fe ³⁺	0,3(9)	0,6(9)	0,58(3)**		33,7(1)
	Fe ²⁺	1,0(9)	0,9(9)	0,58(3)**		3,4(1)
LV ₄	Hematita	0,37(1)	-0,19(2)	0,25(9)	50,2(4)	7,2(1)
	Hematita	0,35(1)	-0,21(1)	0,49(5)	48,7(1)	24,0(8)
	Maghemita	0,33(2)	0*	1,21(7)	44,9(2)	31,6(9)
	Fe ³⁺	0,33(1)	0,61(3)	0,70(2)		34,0(2)
	Fe ²⁺	1,11(8)	0,9(1)	0,32(6)		3,2(2)
LV ₇	Hematita	0,37(1)	-0,20(1)	0,36(3)	50,23(8)	15,7(9)
	Hematita	0,35(1)	-0,13(1)	0,53(3)	48,3(1)	27(1)
	Maghemita	0,34(2)	0*	1,10(5)	44,3(2)	25,2(9)
	Fe ³⁺	0,3(1)	0,6(2)	0,61(1)**		28,1(1)
	Fe ²⁺	1,1(8)	1(1)	0,61(1)**		4,0(1)
LV ₈	Hematita	0,35(9)	-0,2(2)	0,59(2)**	51,1(9)	1,9(2)
	Hematita	0,36(1)	-0,17(2)	0,59(2)	48,6(1)	24,5(2)
	Maghemita	0,37(1)	0*	0,82(2)**	45,5(1)	21,7(2)
	Fe ³⁺	0,3(5)	0,6(9)	0,68(1)**		44,7(1)
	Fe ²⁺	1,0(9)	0,8(9)	0,68(1)**		7,2(1)
LV ₁₁	Hematita	0,29(2)	-0,15(4)	0,4(1)	50,5(3)	5,1(7)
	Hematita	0,35(1)	-0,17(1)	0,55(4)	48,78(9)	29,7(9)
	Maghemita	0,33(1)	0*	1,05(4)	45,2(2)	33,2(6)
	Fe ³⁺	0,3(9)	0,5(9)	0,68(2)**		26,3(1)
	Fe ²⁺	1,1(9)	1,0(9)	0,68(2)**		5,7(1)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; 2ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha à meia altura; B_{hf} = campo hiperfino; AR = área subspectral relativa. Os números entre parênteses são incertezas representadas sobre o último algarismo significativo do valor correspondente, estimadas para cada parâmetro, como resultado do ajuste de funções lorentzianas aos dados das linhas de ressonância, por algoritmo não-linear de minimização da soma dos quadrados dos desvios experimentais. * parâmetro fixado durante o ajuste não-linear pelo método dos mínimos quadrados. ** parâmetro restringido durante o ajuste não-linear pelo método dos mínimos quadrados.

3.2. Propriedades magnéticas dos solos

Os valores de χ_{lf} variaram consideravelmente na TFSA ($2.328 - 13.464 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$), areia ($808 - 13.656 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$), silte ($2.000 - 14.987 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$) e argila ($2.676 - 10.799 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$) (Tabela 5). Os solos de tufito (LV₁ e LV₇) apresentaram os maiores valores de χ_{lf} na TFSA seguidos em ordem decrescente por basalto, itabirito e diabásio, com exceção para os solos de basalto LV₂ e LV₁₂ cujos valores de χ_{lf} foram inferiores ao de diabásio (LV₃). Maiores χ_{lf} são comumente encontradas nas frações areia e silte, e estão positivamente correlacionados com os teores de argila, $r = 0,75$ ($p < 0,01$, $n = 12$) e $r = 0,86$ ($p < 0,01$, $n = 12$), respectivamente.

Tabela 5. Composição granulométrica, suscetibilidade magnética (χ_{lf}) e frequência dependente (χ_{fd}) da TFSA, areia, silte e argila.

Amostras	Granulometria			χ_{lf}				χ_{fd}			
	Areia	Silte	Argila	TFSA	Areia	Silte	Argila	TFSA	Areia	Silte	Argila
	----- g kg ⁻¹ -----			----- 10 ⁻⁸ m ³ kg ⁻¹ -----				----- % -----			
LV ₁	314,9	107,8	577,3	7.226	10.851	8.586	4.528	4,2	0,6	2,6	15,6
LV ₂	211,7	237,0	551,3	6.473	7.125	7.149	8.198	10,4	5,3	10,9	14,1
LV ₃	213,2	108,4	678,5	3.025	3.805	3.119	2.676	8,8	4,1	6,8	19,1
LV ₄	111,4	269,3	619,3	9.828	9.545	12.975	8.668	9,4	4,6	5,7	17,4
LV ₅	237,1	137,2	625,8	2.328	808	3.482	3.535	12,8	2,7	6,0	18,7
LV ₆	280,2	245,4	474,4	6.891	6.328	10.563	5.752	8,8	8,0	4,0	18,4
LV ₇	181,4	293,4	525,1	13.464	13.656	14.987	10.799	8,5	5,0	3,5	13,3
LV ₈	102,9	166,4	730,7	6.275	6.796	6.053	6.239	11,9	2,5	10,1	14,9
LV ₉	105,0	203,2	691,8	5.366	6.242	6.466	4.925	9,7	5,1	5,9	15,9
LV ₁₀	108,1	160,3	731,5	5.673	4.699	6.812	6.440	10,8	8,0	7,9	14,7
LV ₁₁	269,2	94,5	636,3	6.916	7.122	8.717	6.216	8,3	0,9	4,8	13,7
LV ₁₂	114,0	102,5	783,5	2.645	3.445	2.000	2.771	12,3	7,3	12,4	16,9

A fração argila contribuiu com a maior parte da χ_{lf} medida na ADFE (Figura 9a), e os valores de χ_{lf} medidos e estimados na TFSA estão significativamente correlacionados (Figura 9b). Os valores de χ_{fd} também mostraram grandes variações nas frações TFSA (4,2 – 12,8 %), areia (0,6 – 8,0 %), silte (2,6 – 12,4 %) e argila (13,3 – 19,1 %) (Tabela 5). O solo LV₁ apresentou o menor valor de χ_{fd} ; as demais amostras possuem valores próximos a média ($\chi_{fd} = 9,7$ %). Em geral, os valores de χ_{fd} aumentam nas frações argila > silte > areia.

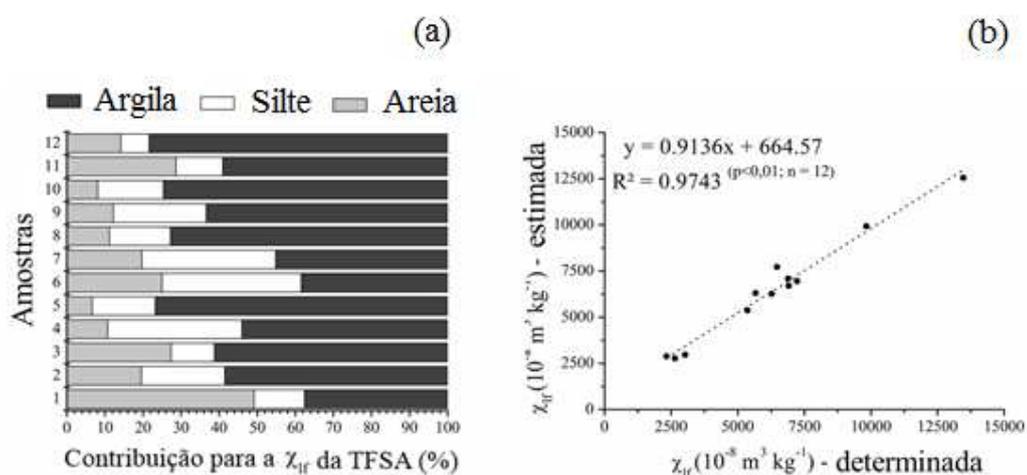


Figura 9. Estimativa da contribuição das frações areia, silte e areia na χ_{lf} da TFSA (a) e a correlação entre a χ_{lf} estimada e determinada na TFSA (b).

3.3. Propriedades geoquímicas dos solos

Com valores de K_i inferiores a 2,0, e de acordo com os teores de Fe_s (Tabela 6), os Latossolos Vermelhos foram classificados como mesoférricos (teores de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 80 \text{ g kg}^{-1}$ e $< 180 \text{ g kg}^{-1}$ - LV₁₂), férricos (teores de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 180 \text{ g kg}^{-1}$ e $< 360 \text{ g kg}^{-1}$ - LV₁, LV₃, LV₄, LV₅, LV₆, LV₈, LV₉, LV₁₀ e LV₁₁) e perférricos (teores de $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 360 \text{ g kg}^{-1}$ - LV₂ e LV₇) (Santos et al., 2018). Os teores de Fe_s estão significativamente correlacionados com os valores de χ_{lf} da TFSA ($r = 0,67$, $p < 0,01$,

n = 12), areia (r = 0,57, p < 0,05, n = 12), silte (r = 0,66, p < 0,01, n = 12) e argila (r = 0,82, p < 0,01, n = 12). Os teores de Ti_s (expresso em óxidos) variaram de 16,2 g kg⁻¹ a 111,9 g kg⁻¹, com os maiores valores observados nos solos LV₁ e LV₇, derivados de tufo; em contraste, o solo originado de itabirito (LV₂) apresentou o menor valor de Ti_s.

Tabela 6. Conteúdos de Si_s, Fe_s, Al_s e Ti_s (expressos em óxidos) extraídos pelo procedimento de digestão sulfúrica, relação molecular Ki, e conteúdo de Fe obtido da fração argila por extrações sucessivas com ditionito-citrato-bicarbonato-Na (Fe_d), H₂SO₄ 1,8 mol L⁻¹ (Fe_{sulf}) e uma única extração com oxalato ácido de amônio (Fe_o).

Amostras	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Ki ¹	Fe _d	Fe _{sulf}	Fe _o	Fe _o /Fe _d	Fe _d /Fe _s	Fe _{sulf} /Fe _d	Fe _{sulf} /Fe _s
	----- g kg ⁻¹ -----					----- g kg ⁻¹ -----						
	--					--						
LV ₁	93,7	244,7	101,8	79,3	1,56	168,3	98,6	6,2	0,04	0,98	0,59	0,58
LV ₂	5,4	458,8	198,7	16,2	0,05	183,0	81,1	6,3	0,03	0,57	0,44	0,25
LV ₃	180,5	207,9	191,5	40,0	1,60	119,1	43,4	3,8	0,03	0,82	0,36	0,30
LV ₄	95,9	331,9	263,9	61,8	0,62	164,5	110,4	4,5	0,03	0,71	0,67	0,48
LV ₅	116,7	236,8	153,8	34,0	1,29	158,3	53,8	4,0	0,03	0,96	0,34	0,32
LV ₆	84,3	296,0	247,0	67,4	0,58	127,6	87,8	5,6	0,04	0,62	0,69	0,42
LV ₇	29,2	402,3	191,2	111,9	0,26	161,8	115,2	8,9	0,05	0,58	0,71	0,41
LV ₈	232,2	220,5	209,3	27,3	1,89	151,6	104,2	6,2	0,04	0,98	0,69	0,68
LV ₉	238,4	220,1	221,1	34,3	1,83	115,8	90,8	3,7	0,03	0,75	0,78	0,59
LV ₁₀	163,0	227,6	219,3	33,1	1,26	99,4	65,5	3,5	0,03	0,62	0,66	0,41
LV ₁₁	82,1	242,0	191,7	40,1	0,73	121,6	87,5	4,9	0,04	0,72	0,72	0,52
LV ₁₂	188,2	149,8	165,6	23,0	1,93	98,3	42,5	4,5	0,05	0,94	0,43	0,41

¹Ki = 1,7 x SiO₂/Al₂O₃.

Os teores Fe relativos aos óxidos de Fe pedogênicos variaram de 98,3 a 183,0 g kg⁻¹ para Fe_d, de 42,5 a 115,2 g kg⁻¹ para Fe_{sulf}, e de 3,5 a 8,9 g kg⁻¹ para Fe_o. Os valores da relação Fe_o/Fe_d foram inferiores a 0,05, enquanto para Fe_d/Fe_s, o menor valor encontrado foi 0,57 (LV₂). Os valores médios das relações Fe_{sulf}/Fe_d (0,59) e Fe_{sulf}/Fe_s (0,45) indicam forte contribuição do Fe_{sulf} sobre os teores totais de Fe_d e Fe_s. Fe_d (r = 0,50, p < 0,05, n = 12), Fe_{sulf} (r = 0,77, p < 0,01, n = 12) e Fe_o (r = 0,65, p < 0,05, n = 12) mostraram correlação positiva com a χ_{fd} na fração argila. A χ_{fd} na fração argila não apresentou correlação significativa com os teores de argila e de Fe_d; mas mostrou correlação negativa com os teores de Fe_{sulf} (r = - 0,52, p < 0,05, n = 12).

Os teores totais de elementos traço (TE) apresentaram grandes variações em todas as frações estudadas (Figura 10). Os maiores teores de TE foram encontrados nas frações grossas, principalmente no concentrado magnético (CM), seguida decrescentemente pelas frações areia e silte. Os solos LV₁ (12.060 mg kg⁻¹, tufito), LV₁₂ (10.783 mg kg⁻¹, basalto) e LV₅ (10.776 mg kg⁻¹, basalto) mostraram os maiores teores de TE no CM. Os teores totais de TE na TFSA mostraram correlação significativa com os teores de Ti_s (r = 0,69, p < 0,05, n = 12) e não significativa com os de Fe_s (r = - 0,10, p < 0,05, n = 12); no entanto, quando excluímos o solo de itabirito (LV₂), esta correlação com Fe_s é significativa (r = 0,61, p < 0,05, n = 11). Semelhantemente, teores de TE na TFSA estão significativamente correlacionados com os valores de χ_{fd} da TFSA (r = 0,58, p < 0,05, n = 11), areia (r = 0,56, p < 0,05, n = 11), silte (r = 0,58, p < 0,05, n = 11) e argila (r = 0,50, p < 0,05, n = 11). Além disso, os teores de TE na fração argila também mostraram correlação significativa com aqueles das frações areia (r = 0,87, p < 0,01, n = 12), silte (r = 0,74, p < 0,01, n = 12) e CM (r = 0,73, p < 0,01, n = 12). Nos solos LV₁, LV₄, LV₅, LV₆, LV₇, LV₉ e LV₁₁, os TE são predominantemente oriundos das frações areia e silte (Figura 11a e 11b).

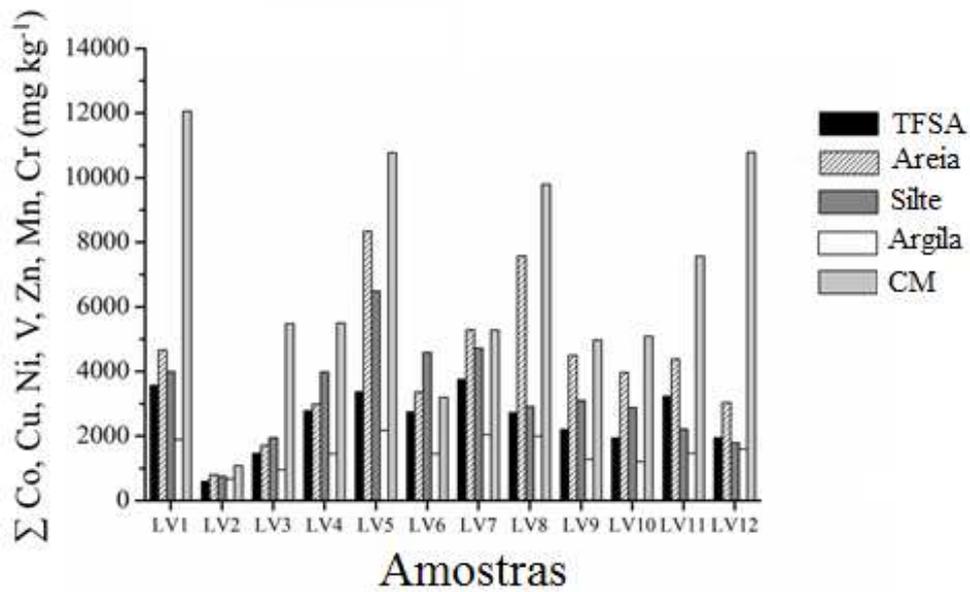


Figura 10. Conteúdo total de elementos traço determinado na TFSA, areia, silte, argila e concentrado magnético (CM) dos solos.

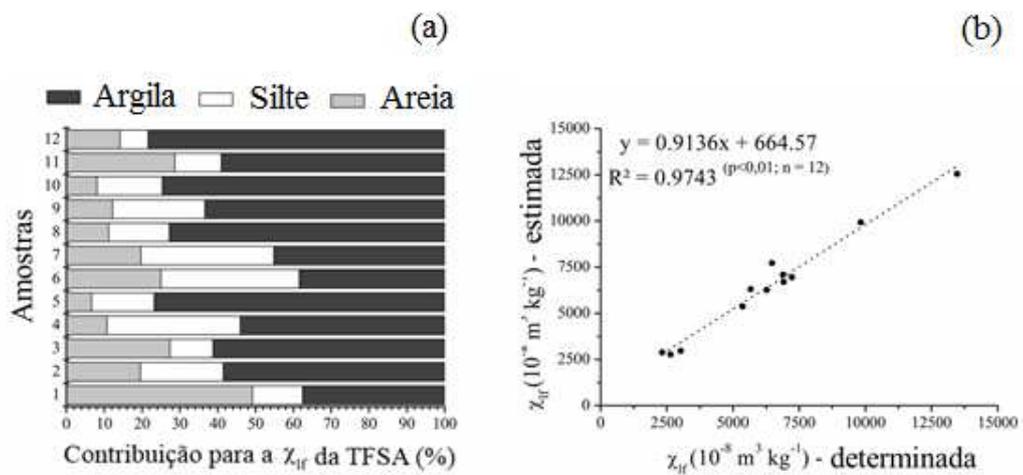


Figura 11. Estimativa da contribuição das frações areia, silte e areia na χ_{TF} da TFSA (a) e a correlação entre a χ_{TF} estimada e determinada na TFSA (b).

4. DISCUSSÃO

4.1. Mineralogia

A composição mineralógica dos solos foi condizente com aquela encontrada por outros autores em Latossolos Vermelhos derivados de rochas máficas (Costa et al., 2014; Carvalho Filho et al., 2015; Camêlo et al., 2018; Poggere et al., 2018). Independentemente do tamanho de partículas, a análise de difratometria de raios-X não foi eficiente na diferenciação dos óxidos de Fe ferrimagnéticos (Mt e Mh) porque esses minerais apresentam picos de difração em regiões semelhantes, limitando uma precisa identificação (Fontes et al., 2000; Camêlo et al., 2018).

O anatásio constitui uma importante fonte de Ti em solos de rochas máficas, sobretudo, naqueles derivados de tufito, e sua origem está provavelmente associada ao intemperismo da Il, mineral primário presente nas frações grossas (Costa et al., 2014). A forte estabilidade dos microagregados nos Latossolos favoreceram a permanência de minerais da fração argila como Ka, Hm, Gb, An e Gt, também nas frações grossas

mesmo após os procedimentos de dispersão química e mecânica, conforme também observado por Camêlo et al. (2018).

Em solos ricos em Fe, a intensidade do pico 110 da Hm geralmente é superior ao 104 (Costa et al., 1999; Camêlo et al., 2018); isto é consequência da sobreposição com o pico 311 da magnetita/maghemita nas frações grossas (areia e silte), e da maghemite na fração argila. A inexpressividade dos picos da Gt na fração argila, reflete a forte diluição sofrida por esse óxido de Fe em detrimento aos outros, visto que após o tratamento com NaOH 5 mol L⁻¹, os picos da Gt foram facilmente identificados em todos os solos. A presença de Ili na fração argila do LV₁ sinaliza a cobertura de outros materiais sobre o tufito e o seu retrabalhamento durante a pedogênese.

Assim como observado por Camêlo et al. (2017), as relações entre os valores de DMC indicaram a ocorrência de solos com Gt de diferentes formas (isodimensionais e aciculares) e Hm placóides. Em relação as Mh, Eggleton et al. (1988) relataram que variações no sistema cristalino (cúbica ou tetragonal) são ocasionadas pela localização das vacâncias na estrutura; se elas estão distribuídas de maneira ordenada, é tetragonal, se ocorrem aleatoriamente, é cúbica. O tamanho da partícula de magnetita também pode contribuir para a variação do formato da maghemita do solo. A magnetita da fração areia geralmente é mais estável e sofre oxidação lentamente, portanto, as vacâncias nos sítios octaédricos são ordenadas e a maghemita formada é tetragonal. Por outro lado, a magnetita da fração silte é menos estável e oxidada rapidamente, favorecendo aleatoriedade na distribuição das vacâncias e a formação da maghemita cúbica. A presença de Mh tetragonal parece contribuir para que os valores da relação DMC_{Mh220}/DMC_{Mh400} sejam diferentes de 1,

algo que demonstra a coexistência de Mh cúbica e tetragonal, no entanto, com predomínio de Mh cúbica, como observado por Camêlo et al. (2017).

Os valores da dimensão a foram próximos ao esperado para Mh ($a = 0.8350$ nm) (Eggleton et al., 1988), condizentes com aqueles estimados através do refinamento Rietveld por Poggere et al. (2018). Os valores indicam heterogeneidade no tamanho das partículas de Mh, que é principalmente condicionada pelo processo de substituição isomórfica de Fe por Al na estrutura cristalina (Schulze e Schwertmann, 1984; Batista et al., 2013); nossas Mh apresentaram a (< 0.8329 nm) e DMC_{Mh220} (< 31 nm) coerentes com aquelas de elevada SI de Fe por Al observadas também por Batista et al. (2013). Uma vez que o tamanho da partícula ferrimagnética determina o tipo de comportamento magnético, de acordo com Dearing (1999) as Mh dos solos manifestam comportamento superparamagnético (< 30 nm), o que explica os altos valores de frequência dependente χ_{fd} ($> 14,0\%$). Nas amostras LV₂ e LV₁₀ possivelmente coexistem partículas com domínio simples (30 - 200 nm), conforme também reportado por Poggere et al. (2018).

Os valores de SI na Gt e Hm estão dentro do esperado para solos altamente intemperizados (Carvalho Filho et al., 2015; Camêlo et al., 2017). Os valores confirmam que a Gt pode acomodar mais Al em sua estrutura em comparação a Hm, e que quando coexistem, geralmente a Hm apresenta aproximadamente a metade dos valores de SI da Gt (Singh e Gilkes, 1992).

A análise quantitativa dos minerais da fração argila está coerente com os resultados obtidos por outros autores (Carvalho Filho et al., 2015; Camêlo et al., 2017; Poggere et al., 2018). Assim como em Poggere et al. (2018), não foram identificados Mt na fração argila dos Latossolos Vermelhos originados de rochas máficas, e os teores de Mh não excederam os demais óxidos de Fe pedogênicos, embora alguns estudos

tenham reportado teores superiores aos de Hm e de Gt em Latossolos Vermelhos (Carvalho et al., 2015; Camêlo et al., 2017).

O concentrado magnético (CM) das amostras mostrou feições de alteração, onde coexistem Mt, Mh e Hm em um único grão. Assim, partículas de Mt provavelmente herdadas do material de origem são transformadas em Mh e Hm progressivamente via oxidação atmosférica durante o intemperismo dos solos (Fontes e Weed, 1991). A mudança de fases Mt-Mh-Hm por indução térmica pode ser desconsiderada porque os espectros Raman foram obtidos com uma potência de laser inferior àquela necessária para induzir esse fenômeno (Jubb e Allen, 2010; Sousa et al., 2018). Em contraste, os espectros Mössbauer indicaram que a Mh é o único óxido de Fe ferrimagnético presente na fração areia da maioria dos solos, com exceção de LV₇ e LV₁₁, em que traços de Mt altamente oxidadas, {Fe}/[Fe] inferior a 1.88 (Vandenberghe et al., 2000), foram identificadas. Silva et al. (2017) também observaram apenas Mh em Latossolos com atração magnética espontânea investigados por espectroscopia Mössbauer.

De acordo com Singer et al. (1995), a espectroscopia Mössbauer não é eficiente na distinção de partículas ferrimagnéticas altamente oxidadas presentes em solos. Essa limitação relaciona-se com o processo de interestratificação, o qual faz coexistir magnetita-maghemita-hematita na partícula ferrimagnética. Possivelmente, o uso da espectroscopia Mössbauer de transmissão de raios γ e de elétrons de conversão (CEMS) possibilite uma análise mais detalhada da camada superficial de oxidação das partículas ferrimagnéticas presentes na fração areia. O argumento que se coloca é o de que uma fração residual de magnetita permanece protegida no núcleo dos grãos magnéticos e a camada externa oxidada é composta primordialmente por maghemita.

O uso das duas geometrias Mössbauer propostas é uma estratégia experimental muito adequada para solucionar essa questão.

4.2. Magnetismo

Os valores de χ_{lf} estão condizentes com aqueles observados por outros autores para Latossolos Vermelhos derivados de rochas máficas (Costa et al., 1999; Ramos et al., 2017; Camêlo et al., 2018); suas variações estão principalmente relacionadas ao tipo de material de origem (Lu, 2000; Camêlo et al., 2018) e pedogênese (Hanesch et al., 2007; Lu et al., 2008, Camêlo et al., 2018), bem como às condições pedoambientais (Lu, 2000; Poggere et al., 2018; Camêlo et al., 2018).

Os Latossolos Vermelhos derivados de tufito, itabirito, basalto e diabásio, com expressiva χ_{lf} são comuns em razão da abundância de óxidos de Fe ferrimagnéticos herdados dessas rochas durante o intemperismo (Costa et al., 1999; Lu, 2000; Oliveira et al., 2000; Costa et al., 2014; Camêlo et al., 2018). O LV₇ (tufito) mostrou χ_{lf} destacadamente superior a todos os demais solos estudados. Embora incomum, em razão da sua elevada heterogeneidade química e mineralógica (Fabris et al., 1997), o tufito pode originar solos com elevada χ_{lf} atingindo valores muito mais altos que aqueles derivados de outras rochas máficas, conforme semelhantemente constatado por Camêlo et al. (2018). Por outro lado, a amplitude dos valores de χ_{lf} para Latossolos Vermelhos ricos em Fe indica que generalizações entre as propriedades magnéticas e o tipo de material de origem dos solos devem ser evitadas por causa das variáveis concentrações de minerais ferrimagnéticos nas rochas máficas e da adição de outros componentes mineralógicos aos solos durante a pedogênese, especialmente os diamagnéticos (Costa et al., 2014; Ramos et al., 2017; Camêlo et al., 2018).

Em Latossolos Vermelhos ricos em Fe, os altos valores de χ_{if} nas frações grossas (areia e silte) são certamente causados pelo predomínio de partículas ferrimagnéticas litogênica (Costa et al., 1999; Camêlo et al., 2018). No entanto, nós pudemos observar que a fração argila contribui, em termos proporcionais, com a maior parte da χ_{if} dos solos haja vista que seu valor é resultante da proporção e do comportamento magnético específico dos minerais presentes (Dearing, 1999). Assim, a fração argila na maioria dos solos contribui com mais de 50 % do valor da χ_{if} na TFSA e, portanto, é predominantemente responsável pelas propriedades magnéticas dos solos estudados. Em contraste, Camêlo et al. (2018) afirmaram que as frações grossas ainda exercem influência dominante sobre as propriedades magnéticas de alguns Latossolos Vermelhos desenvolvidos de rochas máficas em Minas Gerais, Brasil. Os solos deste trabalho possivelmente apresentam maior grau de desenvolvimento pedogenético em termos de óxidos de Fe ferrimagnéticos.

Os valores da χ_{fd} entre 2,0 e 10,0 % nas frações areia e silte indicam uma mistura de partículas ferrimagnéticas com variados tipos de comportamento magnético (Dearing, 1999). O tamanho dessas frações (0,053 - 2 mm) indica o predomínio de partículas ferrimagnéticas multidomínio (MD), embora χ_{fd} de até 12,4 % na fração silte (LV₁₂) tenha sido encontrada. É possível que microagregados de alta estabilidade, comuns em Latossolos (Camêlo et al., 2018), sejam responsáveis pela presença de partículas com outros tipos de comportamento magnético nas frações grossas. Na fração argila, os valores de χ_{fd} (> 13,3 %) sugerem que mais de 75 % das partículas ferrimagnéticas manifestam comportamento superparamagnético (SP) (Dearing, 1999).

Poggere et al., (2018) além de destacar a dominância de partículas SP, também detectaram a presença de partículas de simples domínio (SD), pseudo-simples

domínio (SPD) e MD. De acordo com Peters e Dekkers (2003), agregados de Mh e Hm, comuns em Latossolos, podem interferir na manifestação do comportamento magnético das partículas, assim como, as perturbações na estrutura do mineral ferrimagnético tais como SI na Mh ou mesmo um incremento de finas partículas antiferrimagnética (Nedelkoski et al., 2017). A heterogeneidade no comportamento magnético das partículas ferrimagnéticas presentes na fração argila e a conversão da maghemita em hematita fazem com que a χ_{fd} não seja um indicador pedogenético para solos derivados de rochas máficas.

4.3. Geoquímica

Os baixos valores da relação molecular Ki associados aos altos teores de Fe_s confirmaram a natureza máfica dos materiais de origem dos solos (Carvalho Filho et al., 2015; Camêlo et al., 2017; Poggere et al., 2018). Em Latossolos, os óxidos de Fe pedogênicos são predominantemente cristalinos ($Fe_o/Fe_d \leq 0,06$) (Camêlo et al., 2017; Poggere et al., 2018). Esses autores destacam valores de Fe_d/Fe_s inferiores a 0,8, assim como observamos em LV₂, LV₄, LV₆, LV₇, LV₉, LV₁₀ e LV₁₁. Em razão da presença de fase mineralógicas litogênica fontes de Fe nas frações areia e silte e da elevada IS nos óxidos de Fe pedogênicos, especialmente na Gt, baixas relações Fe_d/Fe_s podem ser observadas.

Diversos autores utilizaram o conteúdo de Fe_{sulf} para estimar o Fe oriundo da Mh em solos (Schwertmann d Fechter, 1984; Costa et al., 1999; Camêlo et al., 2017; Poggere et al., 2018). Os valores das relações Fe_{sulf}/Fe_d e Fe_{sulf}/Fe_s encontradas indicam que a Mh constitui o principal óxido de Fe pedogênico dos solos, em contraste com os teores de Mh estimados através do refinamento Rietveld. Esses resultados refletem a contribuição de outras fases minerais como Hm e Gt sobre o conteúdo de Fe_{sulf}

conforme reportado por Camêlo et al. (2017) e Poggere et al. (2018), mesmo quando o tempo de dissolução é ajustado em função de χ_{f} . Assim, as correlações significativas entre os diferentes teores de Fe (Fe_s , Fe_d , Fe_o e Fe_{sulf}) e a χ_{f} estão relacionadas à influência do material de origem (Lu, 2000; Hanesch et al., 2007; Camêlo et al., 2018). Por outro lado, a correlação entre os teores de Ti_s e χ_{f} pode indicar tanto a ocorrência de fases Ti-magnéticas como a eficiência deste elemento na distinção solos magnéticos de natureza básica (Fabris et al., 1997; Camelo et al., 2017).

Os teores de TE em Latossolos Vermelhos ricos em Fe estão diretamente associados aos óxidos de Fe ferrimagnéticos; a proporção e o comportamento magnético desses minerais são reflexos da influência do material de origem e da pedogênese (Oliveira et al., 2000; Costa et al., 2014; Camêlo et al., 2018). Solos originados de tufito, basalto e diabásio são mais ricos em TE, em comparação a solos de itabirito (LV_2), consequência de um substrato rochoso originado através do metamorfismo de sedimentos ricos em Fe e quartzo em ambiente iônico pobre (Costa et al., 2014; Camêlo et al., 2018). O contraste nos teores de TE em solos de tufito e basalto também foi observado por Camêlo et al. (2018), e demonstra que a distribuição desses elementos no material de origem, sobretudo no tufito, é heterogênea e influenciada pelo pedoambiente (Marques et al., 2004).

Os maiores valores de TE encontrados no CM, areia e silte refletem o predomínio dos óxidos de Fe litogênicos, e na fração argila, os menores valores é sugerem o domínio de fases pedogênicas (Oliveira et al., 2000; Camêlo et al., 2018). A diminuição do tamanho de partículas promove perdas desses elementos na estrutura do mineral durante os processos de transformação. Além disso, a neoformação de minerais secundários ocorre em ambiente iônico mais pobre do que em rochas básicas (Camêlo et al., 2018). Embora os óxidos de Fe litogênicos tenham maior quantidade

de elementos traço em sua estrutura, não significa que as frações areia e silte representem o maior compartimento desses elementos no solo. A estimativa dos teores de TE na TFSA mostrou que, em LV₂, LV₃, LV₈, LV₁₀ e LV₁₂, a fração argila contribui com valores iguais ou superiores a 50 % do TE (Figuras 9a e 9b). A magnetita tende a contribuir com a maior parte do TE em Latossolos Vermelhos ricos em Fe com atração magnética espontânea (Camêlo et al., 2018); entretanto, a disponibilidade desses elementos na solução do solo parece ser controlada pela maghemita superparamagnética, uma vez que o menor tamanho de partícula aumentaria sua instabilidade (Liu et al., 2010), e possivelmente sua taxa de dissolução. Em contraste, Camêlo et al. (2018) enfatizam que os Latossolos Vermelhos ricos em Fe podem ter seus atributos geoquímicos ainda controlados pelo material de origem, porque certos TE parecem estar correlacionados com minerais magnéticos, especialmente aqueles encontrados em frações grosseiras.

5. CONCLUSÕES

Em Latossolos ricos em Fe oriundos de rochas máficas, a magnetita ocorre apenas em frações grosseiras (areia e silte) e à medida que a pedogênese avança, ela sofre redução do tamanho das partículas e oxidação atmosférica progressiva, transformando-se em maghemita e hematita, que concentram a fração argila. As partículas de magnetita nas frações areia e silte são altamente oxidadas (não estequiométricas), caracterizadas pela interstratificação magnetita-maghemita-hematita. Além disso, a suscetibilidade magnética desses solos pode ser controlada tanto pelas partículas multidomínio (magnetita) como superparamagnética (maghemita), dependendo do grau de intemperismo das partículas litogênica ferrimagnéticas. Embora as frações de areia e silte geralmente contenham a maior parte do conteúdo de elementos traço, é a fração argila que pode controlar a disponibilidade destes elementos na solução do solo, uma vez que a solubilidade de maghemitas superparamagnética é provavelmente maior que magnetitas multidomínio.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARRÓN, V.; TORRENT, J. Evidence for a simple pathway to maghemite in Earth and Mars soils. **Geochim Cosmochim Acta**, 66: 2801-2806, 2002.
- BATISTA, M.A.; COSTA, A.C.S.; BIGHAM, J.M.; PAESANO JÚNIOR, A.; BERNDT, G.; INOUE, T.T.; NONAKA, A.G. Structural and magnetic characterization of maghemite prepared from Al-substituted magnetites. **Rev Bras Cienc Solo**, 37: 1569-1575, 2013.
- BERSANI, D.; LOTTICI, P.P.; MONTENERO, A. Micro-Raman investigation of iron oxide films and powders produced by sol-gel syntheses. **J Raman Spectrosc**, 30: 355-360, 1999.
- CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F.P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. **Nuclear Instr Methods**. 3: 223-228, 1958.
- 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. **Rev Bras Cienc 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. **Sci Agric.** 75: 410-419, 2018.
- CARVALHO FILHO, A.; INDA, A.V.; FINK, J.R.; CURI, N. Iron oxides in soils of different lithological origins in Ferriferous Quadrilateral (Minas Gerais, Brazil). **Appl Clay Sci.** 118: 1-7, 2015.
- CAUSEVIC, H.; MORRÁS, H.; MIJOVILOVICH, A.; SARAGOVI, C. Evidences of the stability of magnetite in soil from Northeastern Argentina by Mössbauer spectroscopy and magnetization measurements. **Physica B.** 354: 373-376, 2004.
- CHAMRITSKI, I.; BURNS, G. Infrared and Raman active phonons of magnetite, maghemite, and hematite: a computer simulation and spectroscopic study. **Phys Chem B.** 109: 4965-4968, 2005.
- COSTA, A.C.S.; BIGHAM, J.M.; RHOTON, F.E.; TRAINA, S.J. Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil. **Clays Clay Miner.** 47: 466-473, 1999.
- COSTA, S.A.D.; KER, J.C.; SIMÕES, D.F.F.; FONTES, M.P.F.; FABRIS, J.D.; ANDRADE, F.V. Pedogenesis and classification of Latosols developed from itabirites in the region of Quadrilátero Ferrífero, MG. **Rev Bras Cienc Solo.**; 38: 359-71, 2014.
- COSTA, R.V.; SILVA, A.C.; FABRIS, J.D.; BARBOSA, M.S.; BARRAL, U.M.; VIAL, D.A.O. Minerais ferruginosos e fertilidade natural de solos magnéticos do Vale do Jequitinhonha, Minas Gerais. **Rev Bras Cienc Agrar.** 13: e5517, 2018.
- DEARING, J.A. **Environmental magnetic susceptibility: using the Bartington MS2 system.** 2nd. ed. Kenilworth: Chi Publishing; 1999.

- EGGLETON, R.A. **The application of micro-beam methods to iron minerals in soils.** In: Stucki JW, Goodman BA, Schwertmann U, editors. Iron in soils and clay minerals. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company. p. 165-202, 1988.
- FABRIS, J.D.; JESUS FILHO, M.F.; COEY, J.M.D.; MUSSEL, W.N.; GOULART, A.T. Iron-rich spinels from Brazilian soils. **Hyperfine Interact.** 110: 23-32, 1997.
- FONTES, M.P.F.; OLIVEIRA, T.S.; COSTA, L.M.; CAMPOS, A.A.G. Magnetic separation and evaluation of magnetization of Brazilian soils from different parent materials. **Geoderma.** 96: 81-99, 2000.
- FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. **Soil Sci Am J.** 55: 1143-1149, 1991.
- GASPAROV, L.V.; TANNER, D.B.; ROMERO, D.B.; BERGER, H.; MARGARITONDO, G.; FORRÓ, L. Infrared and Raman studies of the Verwey transition in magnetite. **Phys Rev B: Condens Matter Mater Phys.** 62: 7939-7944, 2000.
- HANESCH, M.; RANTITSCH, G.; HEMETSBERGER, S.; SCHOLGER, R. Lithological and pedological influences on the magnetic susceptibility of soil: Their consideration in magnetic pollution mapping. **Sci Total Environ.** 382: 351-363, 2007.
- HANESCH, M. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. **Geophy J Int.** 177: 941-948, 2009.
- HUNTER, B.A.; HOWARD, C.J.A. **Computer program for Rietveld analysis of x-ray and neutron powder diffraction patterns.** Australian Nuclear Science and Technology Organization Publishing; 2000.

- JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis - advanced course: A manual of methods useful for instruction and research in soil chemistry, physical chemistry of soils, soil fertility, and soil genesis.** 2nd ed. Madison, WI: USA Dept. Soil Sci. Univ. of Wisconsin; 1979.
- JIANG, Z.; LIU, Q, ROBERTS, A.P.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; ZHANG, Q. A new model for transformation of ferrihydrite to hematite in soils and sediments. **Geology.** 46: 987-990, 2018.
- JUBB, A.M.; ALLEN, H.C. Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition. **ACS Appl Mater and Interfaces.** 2: 2804-2812, 2010.
- KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials.** 2nd ed. New York: John Wiley and Sons; 1974.
- LETTI, C.J.; PATERNO, L.G.; PEREIRA, D.A.; SILVA, M.A.; MORAIS, P.C.; SOLER, M.A.G. The role of Polymer films on the oxidation of magnetite nanoparticles. **J Solid State Chem.** 246: 57-64, 2017.
- LIU, X.M.; SHAW, J.; JIANG, J.Z.; BLOEMENDAL, J.; HESSE, P.; ROLPH, T.; MAO, X.G. Analysis on variety and characteristics of maghemite. *Sci China Earth Sci.* 53: 1-10, 2010.
- LU, S.G. Lithological factors affecting magnetic susceptibility of subtropical soils, Zhejiang Province, China. **Catena.** 40: 359-373, 2000.
- LU, S.G.; XUE, Q.F.; ZHU, L.; YU, J.Y. Mineral magnetic properties of weathering sequence of soils derived from basalt in Eastern China. **Catena.** 73: 23-33, 2008.
- MAHER, B.A. Magnetite biomineralization in termites. **Proc R Soc Lond [Biol].** 265: 733-737, 1998.

- MARQUES, J.J.; SCHULZE, D.G.; CURI, N.; MERTZMAN, S.A. Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma**. 119: 179-195, 2008.
- MAXBAUER, D.P.; FEINBERG, J.M.; FOX, D.L. Magnetic mineral assemblages in soil and paleosols as the basis for paleoprecipitation proxies: A review of magnetic methods and challenges. **Earth Sc Rev**. 155: 28-48, 2016.
- MCKEAGUE, J.A.; DAY, J.H. Dithionite and oxalate - extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Can J Soil Sci**. 46: 13-22, 1966.
- MEHRA, J.P.; JACKSON, M.L. Iron oxides removal from soils and clays by a dithionite-citrate-bicarbonate system buffered with bicarbonate sodium. **Clays Clay Miner**. 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. **Rev Bras Cienc Solo**. 25: 19-32, 2001.
- NEDELKOSKI, Z.; KEPAPTSOGLU, D.; LARI, L.; WEN, T.; BOOTH, R.A.; OBERDICK, S.D.; GALINDO, P.L.; RAMASSE, Q.M.; EVANS, R.F.L.; MAJETICH, S.; LAZAROV, V.K. Origin of reduced magnetization and domain formation in small magnetite nanoparticles. **Sci Rep**. 7: 45997, 2017.
- NORRISH, K.; TAYLOR, M. The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites. **J Soil Sci**. 12: 294-306, 1961.
- OLIVEIRA, T.S.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M.; HORN, A.H. Relationship between magnetization and trace elements content of Brazilian soils from different parent materials. **Soil Sci**. 165: 825-834, 2000.
- PETERS, C.; DEKKERS, M.J. Selected room temperature magnetic parameters as a function of mineralogy, concentration and grain size. **Phys Chem Earth**. 28: 659-667, 2003.

- POGGERE, G.C.; INDA, A.V.; BARRÓN, V.; KÄMPF, N.; BRITO, A.D.B.; BARBOSA, J.Z.; CURI, N. Maghemite quantification and magnetic signature of Brazilian soils with contrasting parent materials. **Appl Clay Sci.** 161: 385-394, 2018.
- RAMOS, P.V.; DALMOLIN, R.S.D.; JUNIOR, J.M.; SIQUEIRA, D.S.; ALMEIDA, J.A.; MOURA-BUENO, J.M. Magnetic susceptibility of soil to differentiate soil environments in Southern Brazil. **Rev Bras Cienc Solo.** 41: e0160189, 2017.
- SANTOS, H.G.; JACOMINE, P.K.T.; ANJOS, L.H.C DOS.; OLIVEIRA, V.A DE, LUMBRERAS, J.F.; COELHO, M.R.; ALMEIDA, J.A DE.; ARAUJO FILHO, J;C DE.; OLIVEIRA, J.B DE.; CUNHA, T.J.F. **Sistema Brasileiro de Classificação de solos.** 5. ed. ver. e ampl. Brasília: Embrapa, 356p. 2018.
- SAVIAN, J.F.; ERNESTO, M.; ALVES, O.C.; BERQUÓ, T.S. Magnetic properties of a soil from Southeastern Brazil in the presence of magnetic biomineralization by social insects. **Geoderma.** 295: 98-106, 2017.
- 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 Clay Miner.** 32: 36-44, 1984.
- SCHULZE, D.G.; SCHWERTMANN, U. The influence of aluminium on iron oxides. X. Properties of Al-substituted goethites. **Clay Miner.** 19: 521-39, 1984.
- SCHWERTMANN, U.; FECHTER, H. The influence of aluminum on iron oxides: XI. Aluminum-substituted maghemite in soils and its formation. **Soil Sci Soc Am J.** 48: 1462-3, 1984.
- SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R.W.; TAYLOR, R.M.; LEWIS, D.G. The influence of aluminium on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al-substituted hematites. **Clays Clay Miner.** 27: 105-12, 1979.

- SIDHU, P.S.; GILKES, R.J. Posner AM. The behavior of Co, Ni, Zn, Cu, Mn and Cr in magnetite during alteration to maghemite and hematite. **Soil Sci Soc Am J.** 44: 135-8, 1980.
- SILVA, A.C.; SOUZA, S.; FABRIS, J.D.; BARBOSA, M.S.; BARRAL, U.M.; COSTA, R.V. Chemical-mineralogical characterization of magnetic materials from magnetic soil of the southern Espinhaço Mountain Chain and of the Upper Jequitinhonha Valley, state of Minas Gerais, Brazil. **Rev Bras Cienc Solo.** 48: 1462-3, 2017.
- SINGER, M.J.; BOWER, L.H.; VEROSUB, K.L.; FINE, P.; TENPAS, J. Mössbauer spectroscopic evidence for citrate-bicarbonate-dithionite extraction of maghemite from soils. **Clays Clay Miner.** 43: 1-7, 1995.
- SINGH, B.; GILKES, R.J. Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of south-western Australia. **J Soil Sci.** 43: 77-98, 1992.
- SOIL SURVEY STAFF. **Keys to soil taxonomy.** 12th ed. Washington, DC: United States Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service; 2014.
- SOUSA, D.V.; KER, J.C.; SCHAEFER, C.E.R.; 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.
- TEIXEIRA, P.C.; DONAGEMMA, G.K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W.G. **Manual de Métodos de análise de solo.** 3. ed. rev. e ampl. Brasília: Embrapa, 574 p. 2017.
- YOUNG, R.A. **The Rietveld Method;** I. U. C. Oxford University Press Inc., New York; 1995.

VANDENBERGHE, R.E.; BARRERO, C.A.; COSTA, G.M.; VANSAN, E.D.E

GRAVE, E. Mössbauer characterization of iron oxides and (oxy)hydroxides: the present state of the art. **Hyperfine Interact.** 126: 247-259, 2000.

CAPÍTULO 3

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN NA DISTINÇÃO DE MINERAIS FERRIMAGNÉTICOS DO SOLO

RESUMO

SILVA FILHO, Luiz Aníbal. **Aplicação da espectroscopia Raman na distinção de minerais ferrimagnéticos**. Viçosa: UFV, 2019. Cap.3, 18p. (Tese – Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas).

A distinção de óxidos de Fe ferrimagnético, magnetita e maghemita, em solos é um desafio. Essa limitação impossibilita avanços no entendimento da pedogênese, geoquímica e magnetismo de solos que abrangem aproximadamente 10% da área do território do Brasil. Neste contexto, a espectroscopia Raman pode complementar outras técnicas de caracterização de minerais ferrimagnéticos. Assim, neste estudo demonstrou-se o princípio da espectroscopia Raman e os procedimentos para a coleta e interpretação dos resultados obtidos em partículas magnéticas oriundas de solos. Para tanto, foram analisadas partículas ferrimagnéticas presentes nas frações areia, silte e argila de 12 amostras de horizontes Bw derivados de diferentes rochas máficas. A espectroscopia Raman foi eficiente na distinção dos minerais ferrimagnéticos presentes na fração areia. Nas frações silte e argila, a ocorrência da fluorescência não permitiu a identificação dos modos vibracionais presentes no espectro Raman. A concentração de minerais ferrimagnéticos da fração areia com o auxílio de um ímã de mão aumenta a eficiência e precisão no processo de caracterização mineralógica por espectroscopia Raman, uma vez que possibilita facilitar a realização das medidas Raman e tratamento espectral.

ABSTRACT

SILVA FILHO, Luiz Aníbal. Application of Raman spectroscopy to the Distinction of ferrimagnetic minerals. Viçosa: UFV, 2019 Viçosa: UFV, 2019. Ch. 3, 18p. (PhD tesis – Soil Science and Plant Nutrition).

The distinction of ferrimagnetic Fe, Magnetite and Maghemite oxides in soils is a challenge. This limitation impedes advances in the understanding of pedogenesis, geochemistry and magnetism of soils that cover approximately 10% of the area of the Brazilian territory. In this context, Raman spectroscopy can complement other techniques of characterization of ferrimagnetic minerals. Thus, this study demonstrated the principle of Raman spectroscopy and the procedures for the collection and interpretation of the results obtained in magnetic particles from soils. For that, ferrimagnetic particles present in the sand, silt and clay fractions of 12 samples of Bw horizons derived from different mafic rocks were analyzed. Raman spectroscopy was efficient in distinguishing the ferrimagnetic minerals present in the sand fraction. In the silt and clay fractions, the occurrence of fluorescence did not allow the identification of the vibrational modes present in the Raman spectrum. The concentration of ferrimagnetic minerals of the sand fraction with the aid of a hand magnet increases the efficiency and precision in the process of mineralogical characterization by Raman spectroscopy, since it facilitates the realization of Raman measurements and spectral treatment.

1. INTRODUÇÃO

As técnicas espectroscópicas buscam obter informações sobre as propriedades do sistema baseadas na interação da radiação eletromagnética com matéria. Elas fundamentam-se em fenômenos físico-químicos distintos para caracterizar aspectos qualitativos e, ou quantitativos da amostra analisada. Deste modo, desempenham papel importante na investigação de problemas na ciência, muitos dos quais eram estudados apenas de maneira teórica (Ferraro et al., 2003).

Em 1923, o físico austríaco Aldof Smekal demonstrou através da teoria quântica clássica o fenômeno de espalhamento inelástico da luz, o qual foi confirmado experimentalmente pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman. Essa descoberta, juntamente com a invenção do laser de Hélio-Neônio, desenvolvimento de espectrômetros óticos e técnicas de detecção possibilitaram o surgimento da espectroscopia Raman (Ferraro et al., 2003; Sala, 2008). Nos últimos anos essa ferramenta vem ganhando notoriedade na caracterização de materiais por: (a) analisar a amostra sem promover alterações em sua composição; (b) não exigir tratamento ou manipulação da amostra (pré-tratamento); (c) permitir o estudo de compostos

orgânicos e inorgânicos; (d) possibilitar a observação de processos *in situ*, por exemplo, mudança de fases; (e) possuir satisfatória resolução espacial, o que permite identificar componentes de poucos microns em misturas heterogênea; (f) precisão na distinção de compostos (Sousa et al., 2018).

O efeito Raman pode ser explicado classicamente a partir da interação do campo elétrico da luz com as vibrações das moléculas que constituem o sistema (Ferraro et al., 2003; Sala, 2008; Guimarães, 2011). Uma luz monocromática (visível ou infravermelho próximo) ao incidir sobre a matéria, ela interage com as moléculas situadas na superfície. Quando as moléculas se encontram em estado fundamental, absorvem a energia dos fótons incidentes, passam a um estado intermediário e, em seguida, decaem de volta para o estado fundamental, emitindo (espalhando) fótons de mesma energia que os incidentes, temos o chamado espalhamento Rayleigh ou elástico (Figura 1a).

Por outro lado, quando a luz absorvida leva o sistema de seu estado inicial para um estado intermediário virtual e, posteriormente, decai para um estado diferente do inicial, chama-se espalhamentos Raman ou inelástico. Assim, quando o sistema decai para um estado vibracional mais energético do que o estado inicial, espalhando fótons de menor energia, já que parte da energia do fóton fica no sistema, chama-se espalhamento Raman Stokes (Figura 1b). Já quando o sistema se encontra num estado vibracional excitado e, ao absorver o fóton incidente, passa pelo estado intermediário virtual e decai para um estado vibracional de menor energia, chama-se espalhamento Raman anti-Stokes (Figura 1c).

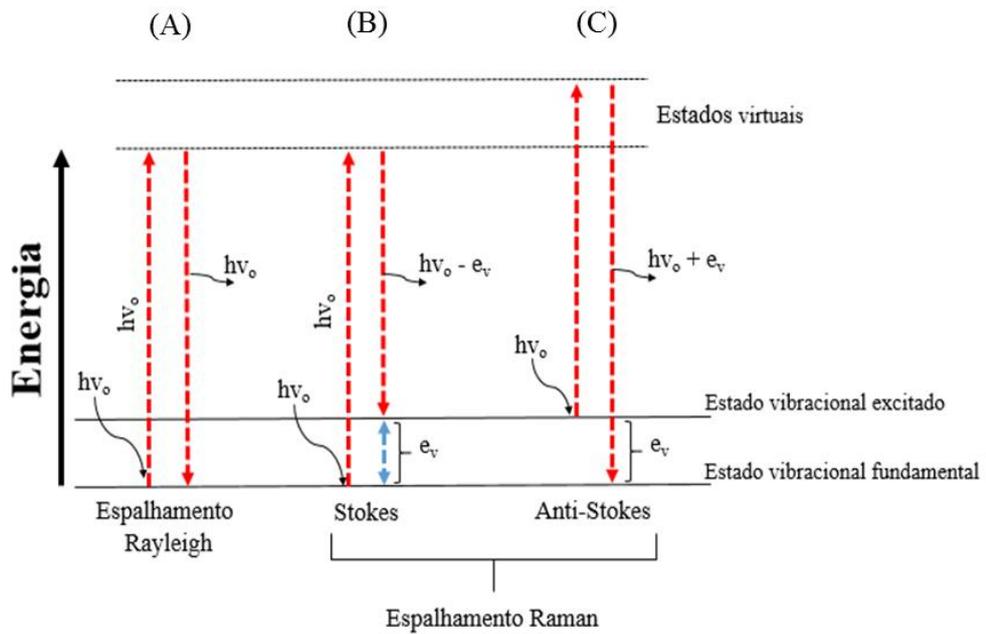


Figura 1. Esquema dos processos de espalhamento, mostrando as transições de estados de um sistema. A energia (E) do fóton: $E = hc/\lambda = h\nu_0$, onde h = constante de Planck; c = velocidade da luz, λ = comprimento de onda; ν = frequência. Energia vibracional (e_v).

Os espectros Raman possuem um eixo com a intensidade (unidade arbitrária) e outro com o número de ondas ($1/\lambda$, com λ em cm). Nesse último caso, 1 cm^{-1} equivale a $1,24 \times 10^{-4} \text{ eV}$. Embora os espelhamentos Raman anti-Stokes e Stokes carregam a mesmas informações sobre o sistema, nos espectros Raman geralmente são mostrados os espalhamentos Stokes (1 cm^{-1} no eixo positivo), uma vez que eles são mais intensos, isto em razão da maioria dos materiais possuírem temperatura de Debye acima da temperatura ambiente (Guimarães, 2011).

Na obtenção dos espectros Raman poderá ocorrer três problemas: o alinhamento ótico, a fluorescência e a alteração da amostra. No primeiro caso, realizamos a correção no início das medidas Raman através da utilização de um padrão

interno, geralmente, o silício (Si). A fluorescência ocorre naturalmente, dependendo do tipo de amostra. Ela pode ser minimizada, por exemplo, com o uso de polarizadores. A alteração geralmente é provocada por efeito térmico, ocasionado pelo aumento da temperatura da amostra mediante o uso de laser de excitação com elevada intensidade (Jubb e Allen, 2010; Guimarães, 2011; Sousa et al., 2018).

A espectroscopia Raman é bastante utilizada na identificação e caracterização de óxidos de Fe sintéticos (Jubb and Allen, 2010) e naturais (Hanesch, 2009; Sousa et al., 2018). Esses tipos de minerais apresentam seus principais modos vibracionais entre 200 a 800 cm^{-1} (Hanesch, 2009; Jubb and Allen, 2010). No caso da magnetita e maghemita, a espectroscopia Raman ganha mais importância. Isto pela dificuldade em distinguir ambos os minerais por técnicas mineralógicas tradicionais, tais como a difratometria de raios-X, devido à similaridade entre as estruturas cristalinas – ocorrência dos picos de difração em regiões próximas (Camêlo et al., 2018; Silva Filho et al., 2019), e a espectroscopia Mössbauer, em razão do efeito da oxidação atmosférica da magnetita formação de fases intermediária (magnetitas não estequiométricas) (Singer et al., 1995).

Os modos vibracionais da magnetita (310, 554 e 672 cm^{-1}) e da maghemita (365, 511 e 700 cm^{-1}) são bem distintos, no aspecto numérico e visual (Hanesch, 2009; Jubb and Allen, 2010; Sousa et al., 2018). Ressaltamos, que os valores dos modos vibracionais desses minerais podem sofrer variações em função de alterações na estrutura e composição. Além disso, é comum os espectros Raman de amostras contendo esses minerais apresentarem os modos vibracionais da hematita (229, 249, 295, 302, 414, 500, 615 e 600 cm^{-1}) devido ao processo de mudança de fase (magnetita-maghemita-hematita), ocasionado de maneira natural (Sousa et al., 2018; Silva Filho et al., 2019) ou induzido pelo efeito térmico do laser (Jubb and Allen, 2010).

Em espectros Raman obtidos de amostras com magnetita-maghemita-hematita (exemplo, concentrado magnético), a maghemita aparece de maneira discreta devido à maior intensidade dos modos vibracionais da hematita e magnetita (Letti et al., 2017; Sousa et al., 2018). No entanto, não se pode utilizar a intensidade para inferir sobre aspecto quantitativo desses minerais na amostra. Thibeu et al. (1978) mostraram que o espectro Raman obtido de uma amostra da mistura, em massa, de 10% de hematita e 90% de magnetita, é dominado por modos vibracionais correspondentes à hematita.

Partindo do pressuposto que a espectroscopia Raman pode complementar outras análises mineralógicas, tais como a difratometria de raios-X e a espectroscopia Mössbauer, este trabalho descreve os procedimentos para obter resultados satisfatório em análise de partículas ferrimagnéticas de solos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

As amostras analisadas por espectroscopia Raman não recebem nenhum tipo de pré-tratamento. No caso do solo, por ser um material constituído por diferentes componentes, é necessário adotar mecanismos que proporcionem a concentração daqueles que se deseja analisar. Isso minimiza as interferências no espectro Raman e facilita o processo de identificação mineralógica. Para a investigação de minerais ferrimagnéticos recomenda-se trabalhar com o concentrado magnético (CM) da fração areia.

2.1. Obtenção do concentrado magnético da fração areia

A amostra de solo é submetida a secagem ao ar, destorroamento e passagem por peneiras com malha de 2 mm de diâmetro para obter a fração terra fina seca ao ar (TFSA). A TFSA será dispersa com NaOH 0,1 mol L⁻¹ e agitação mecânica a baixa velocidade (50 rpm) por 16 h (Jackson, 1979). No material disperso, a fração areia (2 – 0,05 mm) é separada por peneiramento, submetida a várias lavagens com água

destilada e levada para secagem em estufa a 60 °C durante 48 h. Posteriormente, o concentrado magnético (CM) é separado da fração areia com o auxílio de um ímã permanente de mão. A espectroscopia Raman não fornece a composição global da amostra, mas sim, a pontual. Deste modo, não recomendamos macerar o CM, uma vez que iria dificultar a focalização do laser (medida Raman) e a obtenção do espectro Raman na superfície das partículas ferrimagnéticas presentes na amostra.

2.2. Configuração do aparelho

Foi utilizado um MicroRaman modelo InVia Renishaw, equipado com laser de diodo para excitação em 785 nm (Figura 2).



Figura 2. Espectrômetro Raman InVia da Renishaw utilizado nas análises (Foto: Laboratório de espectroscopia Raman, Departamento de Física – UFV/ <http://www.posfisica.ufv.br>).

Inicialmente, efetua-se a calibração (alinhamento) do equipamento com um padrão interno (Si), evitando, assim, o deslocamento dos modos vibracionais no espectro Raman em razão de erros instrumentais. Em estudos com óxidos de Fe, a confiabilidade dos resultados também pode ser afetada com a alteração na amostra pela potência do laser. Por exemplo, o equipamento utilizado tem capacidade de incidir sobre amostra um feixe de luz com aproximadamente 72 mW (100% da potência do laser), o que induziria a mudança de fases (magnetita → maghemita → hematita) (Jubb and Allen, 2010; Sousa et al., 2018). De acordo com esses autores a potência do laser deve ser inferior a 7.5 mW. Contudo, a estabilidade dos minerais ferrimagnéticos é influenciada pela composição química. Com isso, recomenda-se realizar um teste de estabilidade térmica, o qual consiste em efetuar medidas Raman em diferentes potências de laser (Figura 3), selecionando aquela que não promova alterações significativas na amostra.

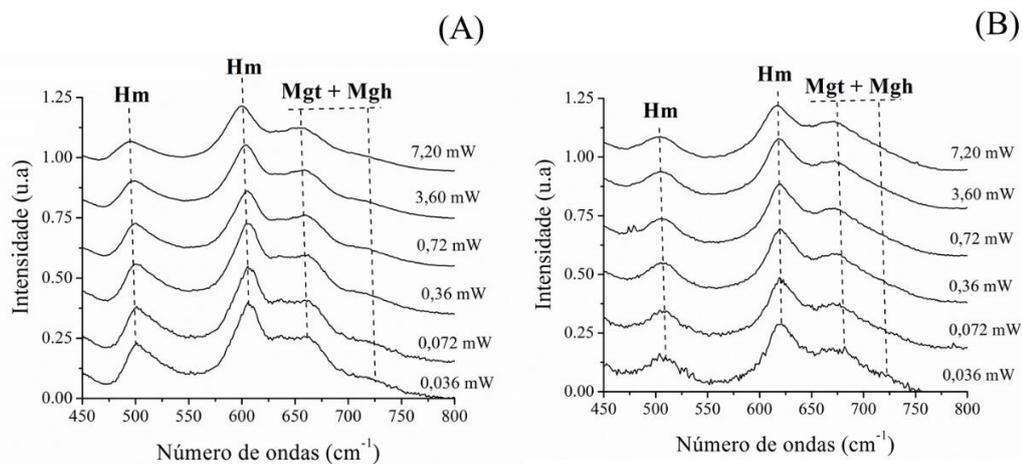


Figura 3. Espectros Raman de duas amostras de concentrado magnético (figs. A e B) obtidos em diferentes potências de laser. A imagem à esquerda mostra um leve (não significativo) deslocamento dos modos vibracionais para a esquerda (região mais energética) à medida que aumenta a potência do laser em razão da absorção de calor. A imagem à direita visualmente não sinalizou alterações em suas características.

2.3. Aquisição dos espectros Raman

A amostra do concentrado magnético (~ 0.5 g) é transferida para uma lâmina escavada e levada ao espectrômetro Raman. Com o auxílio da microscopia ótica, deve ser feita uma observação geral das partículas ferrimagnéticas afim de identificar áreas de interesse para medidas Raman (Figura 4).

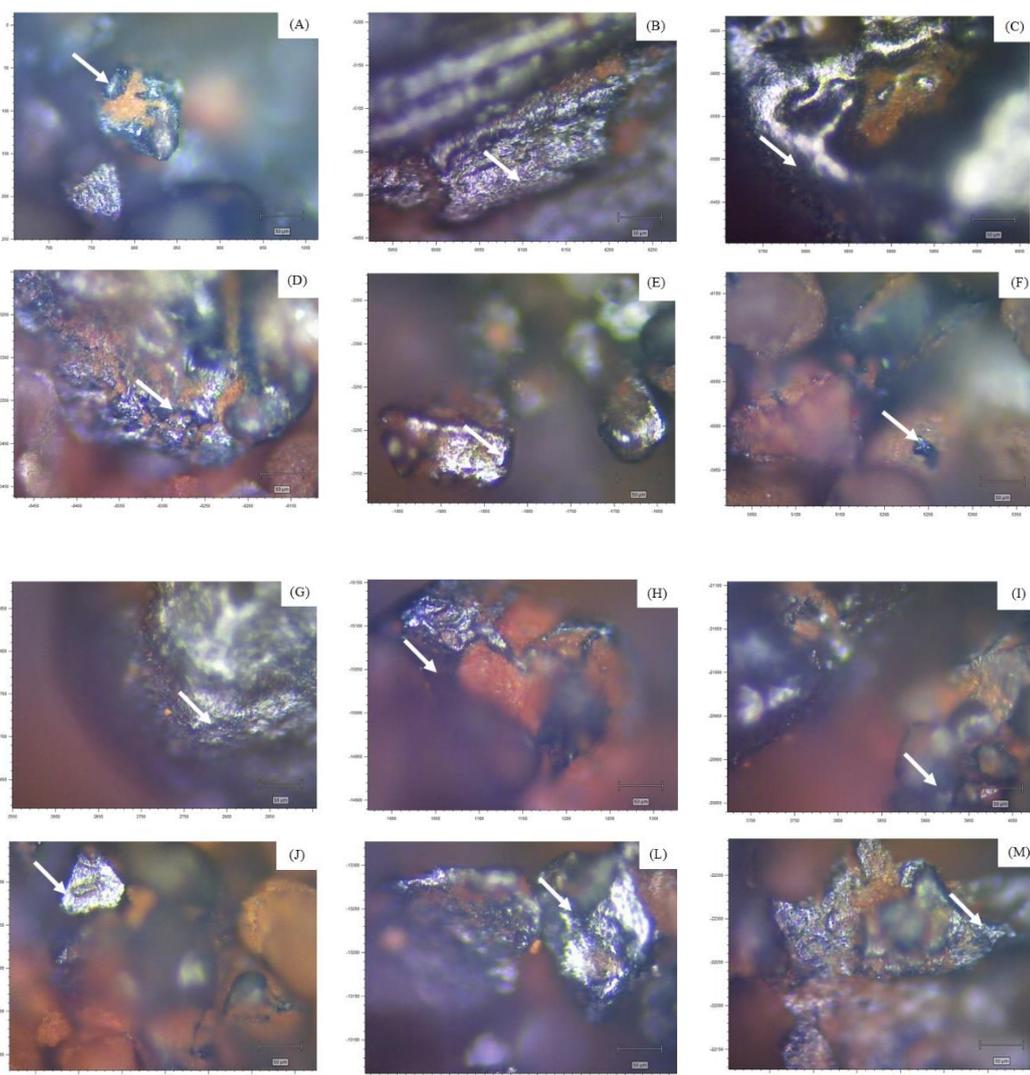


Figura 4. Imagens da superfície de partículas ferrimagnéticas oriundas de 12 amostras de concentrado magnético de Latossolos derivados de rochas máficas. As setas em cor branca indicam os locais ideais (superfície escura) para medidas Raman. As cores avermelhadas sugerem regiões de oxidação mais acentuada.

A observação da amostra global lente é realizada com lente objetiva de 10x e, depois de selecionar o local de interesse, utiliza-se a de 50x para focalizar o laser e efetuar a aquisição de dados. Os espectros Raman são obtidos rapidamente (~10 minutos – dependendo da escala de varredura e números de acumulações por segundo). Em alguns locais da amostra é comum ocorrer a emissão de fluorescência durante a medida Raman. No caso nas partículas ferrimagnéticas presentes no CM, verificou-se esse tipo de interferência apenas nas áreas avermelhadas (Figura 5); já na fração silte e argila, montadas em lâminas de vidro pela técnica do esfregaço, a fluorescência é emitida em todas os locais, inibindo a visualização os modos vibracionais. Para solucionar esse problema recomenda-se o uso do FT-Raman ou polarizador na frente do primeiro monocromador.

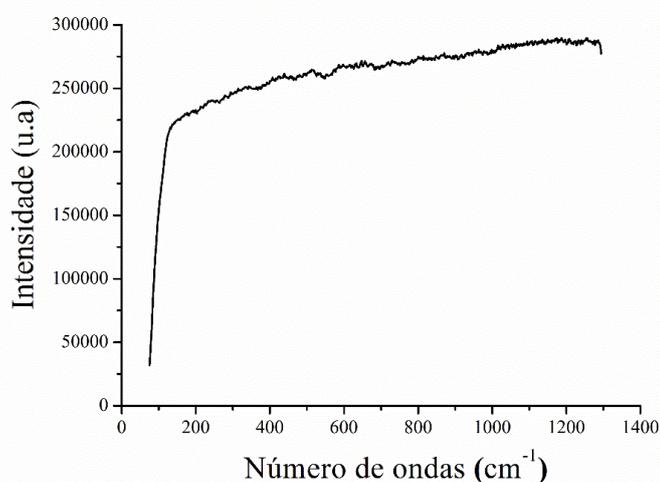


Figura 5. Espectro de fluorescência obtido de uma amostra de concentrado magnético.

2.4. Tratamento espectral e identificação dos minerais

O espectro Raman do concentrado magnético geralmente apresenta os modos vibracionais da magnetita, maghemita e hematita (Figura 6). A diferença entre os espectros Raman da maghemita (Figura 6, amostra LV₅) e da magnetita (Figura 6,

amostras LV₃, LV₆ e LV₁₁) é consequência do menor grau de cristalinidade (vacâncias) da maghemita e ocorrência dos modos vibracionais em locais distintos nesses minerais.

Para analisá-los de maneira individualizada realiza-se um tratamento espectral. Foi utilizado o software Peakfit 4.12. pela facilidade operacional. Após adicionar o espectro Raman ao software (Figura 7a), seleciona-se a região onde encontram-se os modos vibracionais das fases minerais (Figura 7b). Os óxidos de Fe apresentam seus modos vibracionais diagnósticos abaixo de 1000 cm⁻¹ (Hanesch, 2009; Jubb and Allen, 2010; Sousa et al., 2018).

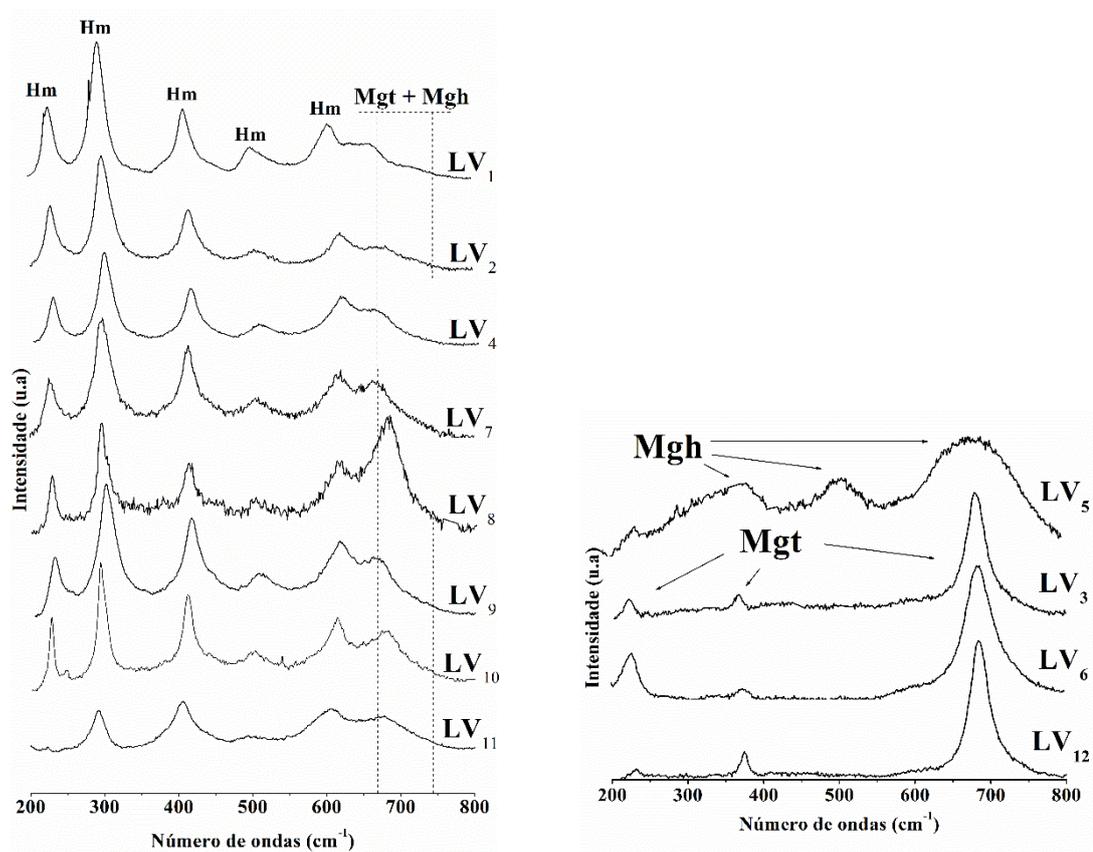


Figura 6. Espectros Raman da superfície de partículas ferrimagnéticas oriundas de 12 amostras de concentrado magnético de Latossolos derivados de rochas máficas. Mistura de fases magnetita-maghemita-hematita (LV₁, LV₂, LV₄, LV₇, LV₈, LV₉, LV₁₀ e LV₁₁), maghemita (LV₅) e magnetita (LV₃, LV₆ e LV₁₂).

Inicia-se o tratamento espectral com a remoção da linha de base (ou radiação de fundo), tendo em vista que representa um dos parâmetros de maior interferência no ajuste do espectro calculado. Para isso, geralmente aplica-se um modelo matemático linear (Figura 7c) ou cúbico (Sousa et al., 2018). Posteriormente, efetua-se o processo de deconvolução. A forma dos picos no espectro Raman comumente adotada é uma Lorentziana. Para realizar a correspondência entre os modos vibracionais e a fase mineral recorre-se ao banco de dados RRUFF (<http://rruff.info/>) e trabalhos de caracterização mineralógica de amostras naturais e sintéticas (Hanesch, 2009; Jubb and Allen, 2010; Sousa et al., 2018).

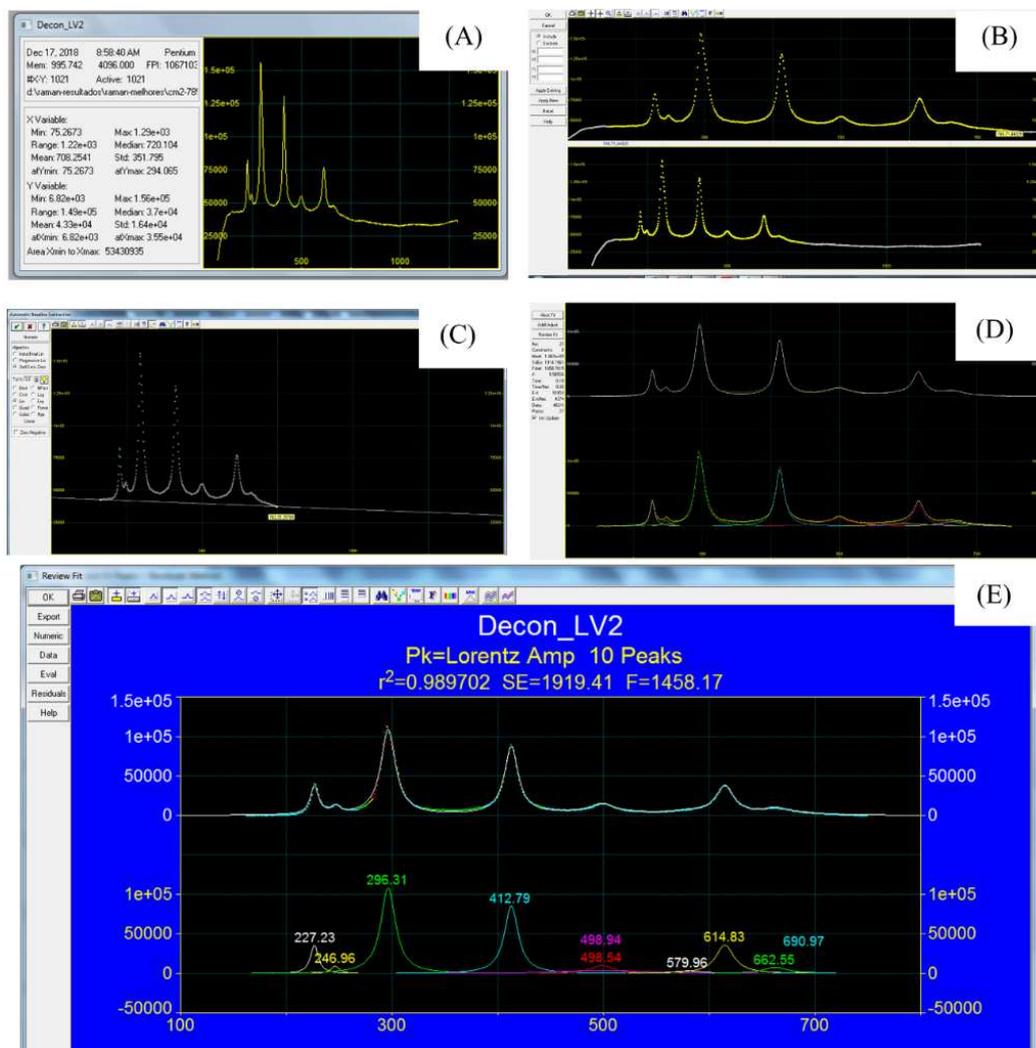


Figura 7. Etapas do processo de deconvolução dos espectros Raman com a utilização do software Peakfit 4.12.

A avaliação do tratamento espectral e identificação mineralógica se baseia o índice r^2 . Esse indicador reflete a minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades (unidade arbitrária) observada e calculada a cada intervalo cm^{-1} (Figura 7d e 7e). Após finalizar esse processo, elabora-se uma figura com os espectros observados e ajustados, destacando os modos vibracionais das fases mineralógicas presentes na amostra (Figura 8).

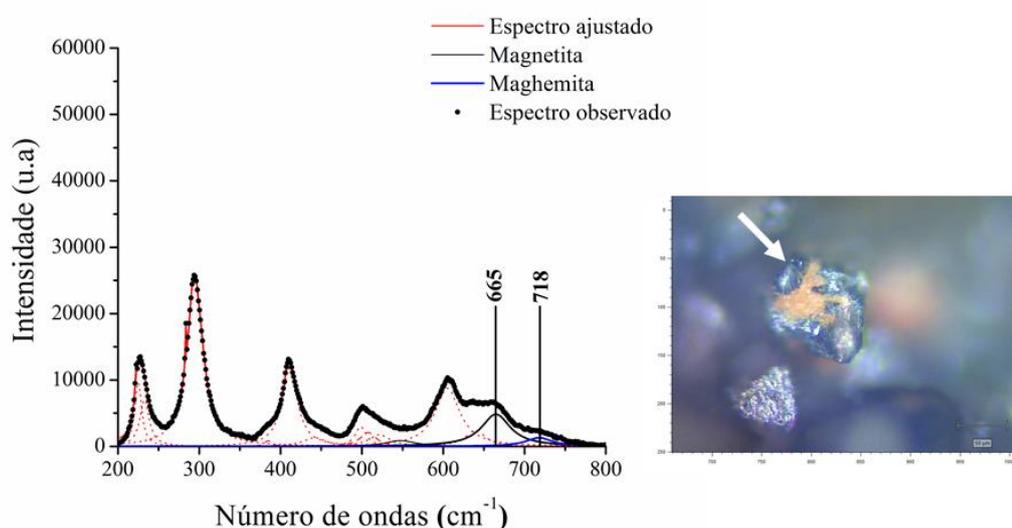


Figura 8. Deconvolução do espectro Raman da amostra LV₁. Na imagem destacamos os modos vibracionais da magnetita e maghemita. Os modos vibracionais da hematita também compõem o espectro Raman (linha vermelha pontilhada).

3. CONCLUSÕES

A espectroscopia Raman permite diferenciar magnetita e maghemita presentes na fração areia. Nas frações silte e argila, montadas em lâminas escavada e orientada, respectivamente, não se conseguiu identificar os modos vibracionais desses minerais em razão da fluorescência. Assim, sugere-se para trabalhos futuros: i) Testar métodos para obtenção de espectros Raman em amostras de silte e argila; ii) Relacionar variações na intensidade e largura a meia altura dos modos vibracionais com aspectos quantitativos do mineral; iii) Avaliar as variações dos modos vibracionais em função da substituição isomórfica, por exemplo, Fe por Al em óxidos de Fe pedogênico (hematita, goethita e maghemita).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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** 75:410-419, 2018.
- FERRARO, J. R. K. NAKAMOTO E C. W. Brown. **Introductory Raman Spectroscopy**. Academic Press, 2003.
- GUIMARÃES, L. M. **Perfis de espalhamento Raman ressonante em estruturas unidimensionais de carbono: cadeias lineares e nanotubos quiralmente enriquecidos**. Tese de Doutorado defendida no Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.
- Hanesch, M. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. **Geophysical Journal International**. 177: 941-948, 2009.
- JACKSON M L. **Soil chemical analysis**. Advanced course. 2nd ed. Dept. Soil Science, University of Wisconsin, Madison, WI, USA. 89pp., 1979.

- JUBB A M, ALLEN H C. Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition. *Applied materials & interfaces*. 2: 2804-2812, 2010.
- SALA, O. Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho. 2. ed. 2008.
- SINGER M J, BOWER L H, VEROSUB K L, FINE P, TENPAS J. Mössbauer spectroscopic evidence for citrate-bicarbonate-dithionite extraction of maghemite from soils. *Clays and Clay Miner.*43: 1-7, 1995.
- SOUSA D V, KER J C, SCHAEFER C E R, 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.
- THIBEAU, R. J.; BROWN, C. W.; HEIDERBACH, R. H. Raman Spectra of Possible Corrosion Products of Iron. *Appl. Spectrosc.*, v. 32, n. 6, p. 257-293, nov. 1978.

CAPÍTULO 4

PEDOGÊNESE EM TERRAÇOS DOS MARES DE MORROS NA REGIÃO SUDESTE DO BRASIL

RESUMO

SILVA FILHO, Luiz Aníbal. **Pedogênese em terraços dos Mares de Morros na região Sudeste do Brasil**. Viçosa: UFV, 2019. Cap.4, 51p. (Tese – Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas).

Os terraços são antigas planícies deposicionais onde se desenvolvem a maior parte das atividades antrópicas, especialmente a produção agropecuária, adentro do domínio morfoclimático dos Mares de Morros. Os solos desse local foram amplamente estudados a fim de compreender a evolução da paisagem e subsidiar práticas de manejo agrícola. Contudo, ainda existem lacunas sobre a participação dos fatores e processos pedogenéticos na formação desses solos. Neste trabalho os principais objetivos foram compreender a pedogênese e disponibilizar informações que auxiliem no manejo e conservação dos solos de terraços. Para tanto, foram coletadas amostras dos horizontes de cinco perfis de solos desse compartimento da paisagem na região da Zona da Mata do estado de Minas Gerais. Os resultados das análises macromorfológicas, físicas, químicas, mineralógicas e micromorfológicas mostraram que os solos são formados a partir de sedimentos pré-intemperizados transportados majoritariamente por ação fluvial. Nesse material predominava a biotita, principal precursora da caulinita encontrada nas frações areia, silte e argila. A transformação direta da biotita em caulinita nas frações areia e silte foi condicionada pelo intemperismo químico e lixiviação moderados. Esse mineral secundário possui, morfologia predominantemente eudral hexagonal, Fe na composição química e alta desordem estrutural. Os terraços experimentaram os mesmos processos pedogenéticos, dos quais destaca-se a participação da bioturbação na obliteração das pedofácies de sedimentação e no desenvolvimento de microestrutura.

ABSTRACT

SILVA FILHO, Luiz Aníbal. **Pedogenesis in Terraces of Mares de Morros in Southeastern Brazil**. Viçosa: UFV, 2019 Viçosa: UFV, 2019. Ch. 4, 51p. (PhD tesis – Soil Science and Plant Nutrition).

The terraces are ancient depositional plains where most of the anthropic activities are carried out, especially the agricultural production, within the morphoclimatic domain of the Mares de Morros. The soils of this site have been widely studied in order to understand the evolution of the landscape and to support agricultural management practices. However, there are still gaps about the participation of pedogenetic factors and processes in the formation of these soils. In this work the main objectives were to understand the pedogenesis and provide information that help in the management and conservation of terraces soils. To this end, samples were collected from the horizons of five soil profiles of this landscape compartment in the Zona da Mata region of the state of Minas Gerais. The results of macromorphological, physical, chemical, mineralogical and micromorphological analyzes showed that the soils are formed from pre-weathered sediments transported mainly by fluvial action. In this material, biotite predominated, the main precursor of kaolinite found in sand, silt and clay fractions. The direct transformation of biotite to kaolinite in the sand and silt fractions was conditioned by moderate chemical weathering and leaching. This secondary mineral has a predominantly eudral hexagonal morphology, Fe in chemical composition and high structural disorder. The terraces experienced the same pedogenetic processes, of which the participation of bioturbation in the obliteration of sedimentation pedofacies and in the development of microstructure stands out.

1. INTRODUÇÃO

Os Mares de Morros correspondem a um tipo de domínio morfoclimático que ocorre na faixa litorânea Nordeste-Sul do Brasil, caracterizado principalmente pela cobertura vegetal original típica do bioma Floresta Atlântica e planaltos dissecados com topos arredondado sob embasamento de rochas cristalinas como gnaisse e granito (Ab'Sáber, 1970; 2012). Os solos encontrados geralmente são profundos, distróficos, com quase ausência de minerais primários facilmente intemperizáveis e fração argila constituída essencialmente por caulinita (Nunes et al., 2001; Santos et al., 2010; Pacheco et al., 2018).

A morfogênese dos Mares de Morros em condição de planalto elevados (> 700 m) e clima úmido possibilitou uma estreita relação solo-paisagem (Corrêa, 1984). Esse autor relatou que nos topos de morros ocorrem os Latossolos Vermelho-Amarelos formados quando o local era uma superfície de aplainamento em condição de clima úmido. Com a alternância climática os planaltos foram dissecados, dando origem as ravinas anfiteátrica, onde ocorrem os Cambissolos com maior fertilidade química em razão da proximidade do gnaisse. No fundo de vales as pedoformas são

planas e oriundas da deposição de sedimentos pré-intemperizados. Esse local pode ser dividido em leito maior, que abriga os Gleissolos e Neossolos Flúvicos, e nos terraços, onde comumente ocorrem Argissolos Vermelho-Amarelos.

Entre os compartimentos da paisagem dos Mares de Morros mencionados anteriormente, os terraços chamam a atenção pela potencialidade ao uso agrícola mecanizado e pela pedogênese ainda não bem compreendida (Corrêa, 1984; Carvalho Filho, 1999; Nunes et al., 2001). Nesse último caso, os fatores envolvidos na gênese dos Argissolos Vermelho-Amarelos permanecem obscuros. Esses solos são difíceis de enquadramento taxonômico no campo por apresentam inexpressível gradiente textural e presença de cerosidade fraca (Corrêa, 1984; Nunes et al., 2001). Isso sugere que a argiluviação não é o processo pedogenético determinante na formação desses solos e que a sua cerosidade é condicionada possivelmente por ciclos de expansão e contração do solo. No que se refere a cor dos horizontes do solo, Corrêa (1984) descreveu que tonalidade avermelhada é comum em áreas com declive acentuado, onde o perfil de solo ocorre próximo ao material de origem. Contudo, os solos dos terraços podem apresentar cores avermelhada, algo que demonstra a influência de outros fatores além da litologia e relevo na gênese desse tipo de cor, possivelmente, as condições climáticas atuantes ao longo da pedogênese.

Os solos de terraços praticamente não apresentam variações nos tipos de fases minerais encontradas nos diferentes horizontes (Pinto et al., 1972; Corrêa, 1984). Essa característica significa que a composição mineralógica foi predominantemente herdada dos sedimentos e a pedogênese pouco contribuiu para transformações dos minerais pós-deposição (Corrêa, 1984). Ou seja, ao longo da evolução dos terraços ocorreram mudanças em propriedades físicas do solo, tais como a redução do tamanho das

partículas (areia → silte → argila), translocação de partículas e estruturação do solo (Pinto et al., 1972; Corrêa, 1984; Nunes et al., 2000; Celarino and Ladeira, 2017).

A compreensão da pedogênese nos terraços poderá contribuir para o entendimento da evolução do Domínio dos Mares de Morros, especialmente na região Sudeste do Brasil, onde as paisagens muito se parecem, e auxiliar no gerenciamento de práticas de manejo dos solos. Portanto, neste trabalho o objetivo foi avaliar os processos pedogenéticos atuantes em diferentes terraços. Com base no pressuposto de que esses pedoambientes são produtos da deposição de sedimentos pré-intemperizados e que experimentaram condições de clima tropical úmido, as hipóteses testadas foram: a) os solos possuem alto grau de latossolização; b) não existem diferenças marcantes entre as propriedades dos solos; c) o intemperismo da biotita contribui de maneira significativa para aspectos morfológicos, físicos, químicos e mineralógicos dos solos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Descrição do meio físico, coleta e preparo das amostras

As áreas de estudo situam-se na Zona da Mata Mineira, porção sudeste do estado de Minas Gerais, Brasil (Figura 1). A geologia corresponde ao Complexo Piedade, o qual é constituído principalmente por gnaisses bandados que apresentam quartzo, feldspato e abundância de biotita (Noce et al., 2007). O clima é caracterizado como Cwa, com precipitação pluviométrica anual entre 1.000 e 1.500 mm. Foram selecionados cinco perfis de solos de terraços sob uso agrícola (Figura 1). As amostras dos horizontes dos solos foram descritas e coletadas (Santos et al., 2015), secas ao ar, destorroadas e passadas em peneiras com malha de 2 mm de diâmetro para obtenção da fração terra fina seca ao ar (TFSA), utilizada nas análises físicas, químicas e mineralógicas (Teixeira et al., 2017). Em horizontes superficiais e subsuperficiais selecionados foram coletadas amostras indeformadas para a confecção de lâminas delgadas (Murphy, 1986).

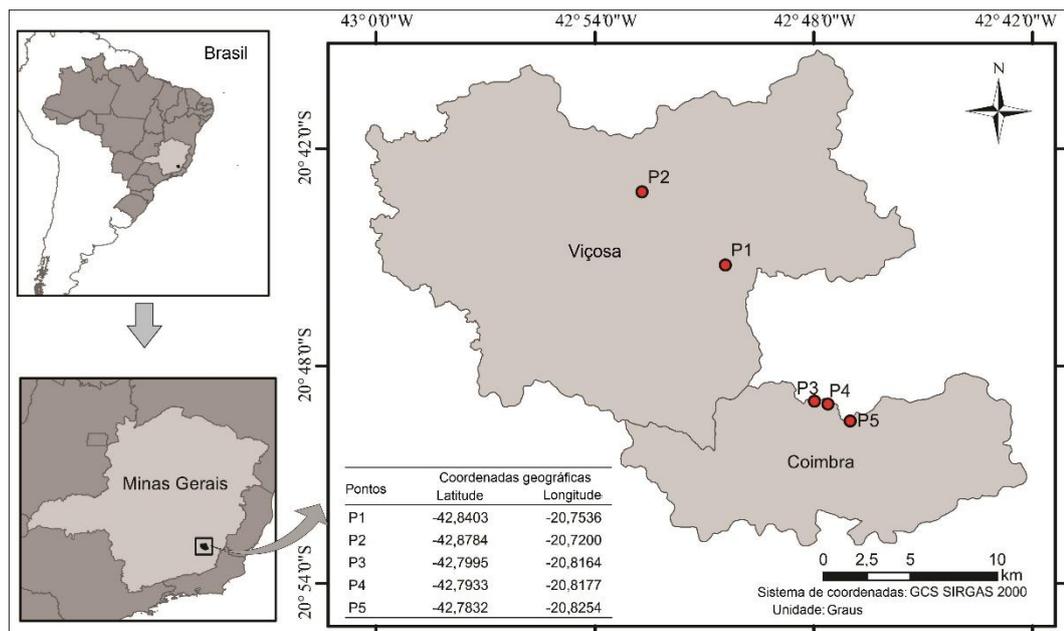


Figura 1. Localização geográfica dos perfis de solo (P1, P2, P3, P4 e P5) estudados no estado de Minas Gerais, Brasil.

2.2. Laboratório

As amostras de TFSA foram submetidas à dispersão química (NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e agitação mecânica em baixa velocidade (50 rpm) por 16 h (Jackson, 1979). No material disperso, separamos a fração areia ($2 - 0,05 \text{ mm}$) por peneiramento, e as frações silte ($0,05 - 0,002 \text{ mm}$) e argila ($< 0,002 \text{ mm}$) pelo método da pipeta (Ruiz, 2005; Teixeira et al., 2017). Após secagem em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas , as amostras foram para o dessecador e, posteriormente, pesadas em balanças com precisão de $0,001 \text{ g}$. A fração areia foi separada em 05 classes [muito grossa ($2 - 1 \text{ mm}$), grossa ($1 - 0,5 \text{ mm}$), média ($0,5 - 0,250 \text{ mm}$), fina ($0,25 - 0,10 \text{ mm}$) e muito fina ($0,10 - 0,05 \text{ mm}$)] (Gee and Bauder, 1986) e a fração argila em 02 classes [argila grossa ($2 - 0,2 \text{ }\mu\text{m}$) e argila fina ($< 0,2 \text{ }\mu\text{m}$)] (Jackson, 1979).

Na TFSA determinamou-se o pH (H_2O e KCl 1 mol L^{-1}) com potenciômetro e extraiu-se: Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} com KCl 1 mol L^{-1} ; Na, K e P com Mehlich-1 (HCl

0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹); H+Al com acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ a pH 7,0 conforme descrito por Teixeira et al., (2017). Os teores de Ca e Mg foram determinados por absorção atômica, Na e K por fotometria de chama, Al³⁺ e H+Al por titulação de complexometria com NaOH 0,025 mol L⁻¹ e P por colorimetria. Com os resultados dessas análises químicas foram calculados a soma de bases trocáveis (SB = Ca²⁺ + Mg²⁺ + Na⁺ + K⁺), capacidade de troca de cátions a pH 7.0 (CEC = SB + H+Al), atividade da fração argila (CEC_t = [CEC x 1000] / teor de argila (g kg⁻¹)), saturação por bases trocáveis (V % = [SB x 100] / CEC) e alumínio (m % = [Al³⁺ x 100] / [SB+Al³⁺]) (Teixeira et al., 2017; Santos et al., 2018).

A extração de Si, Al e Fe da TFSA se fez por digestão sulfúrica (Teixeira et al., 2017). Na fração argila foram extraídos Fe e Al com ditionito-citrato-bicarbonato (Mehra e Jackson, 1958) e oxalato ácido de amônio (McKeague e Day, 1966). Os teores de todos os elementos mencionados anteriormente foram determinados por espectroscopia de absorção atômica.

A análise de difratometria de raios-X (DRX) foi realizada nas frações areia, silte e argila de amostras selecionadas, usando um equipamento Panalytical X'Pert PRO (CoK α). O padrão de DRX foi coletado entre 4 e 50 °2 θ min⁻¹, com potência de 40 kV e corrente 40 mA. Alguns parâmetros cristalográficos da caulinita foram estimados: diâmetro médio do cristal (DMC₀₀₁) pela equação de Scherrer (Klug and Alexander, 1974), índices de cristalinidade HB (Hughes e Brown, 1979) e R₂ (Liétard, 1977), e o número de camadas empilhadas (NMC).

As frações areia, silte e argila de amostras selecionadas foram recobertas com fina película de ouro (superfície condutora) e analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Em cada fração granulométrica selecionou-se 10 partículas para determinação dos teores de Si, Al, Fe, K e Mg em diferentes locais através do sistema

de energia dispersiva (EDS). O aparelho utilizado foi um JEOL, modelo JSM-6010LA operando a 10 kV.

A descrição micromorfológica dos solos foi baseada nas definições e critérios estabelecidos por Bullock et al., (1985). A análise da micromorfologia dos solos compreendeu as seguintes etapas: 1) descrição do material grosso, material fino, microestrutura, porosidade e pedofeições; 2) interpretação das pedofeições.

3. RESULTADOS

3.1. Morfologia

Os solos dos terraços de Viçosa (P1 e P2, figura 2a) e Coimbra (P3, P4 e P5, figura 2b) possuem propriedades macromorfológicas semelhantes. Eles apresentaram cores amarela (P1) e vermelho-amarelo (P2, P3, P4 e P5), estruturas em blocos subangulares, textura argila e muito argilosa, transição clara/gradual e de forma plana entre horizontes (Tabela 1). A sequência de horizontes desses solos mostrou algumas variações em profundidade e espessura. No entanto, seguiram a mesma sequência de denominação: A – transicional – Bi – transicional e, ou C. Os solos dos terraços possuem composição granulométrica semelhante (Tabela 2). Os teores de areia decresceram no perfil de solo e, na maior parte do P1 e em alguns horizontes de P5, se mantiveram superiores aos teores de silte. Em todos os solos a maior parte da fração areia é constituída pelas classes areia fina (média de 43,2 %), seguida por areia média (P1, P2 e P5) ou areia muito fina (P3 e P4). Os perfis P1 e P3 chamaram a atenção pelo contraste na composição granulométrica do horizonte C com o horizonte sobrejacente. De modo geral, os teores de argila nos horizontes A e B dos perfis P1 e P2 (369 a 737

g kg⁻¹) foram menores que nos perfis P3, P4 e P5 (524 a 778 g kg⁻¹). Em todos os horizontes a fração argila é constituída, em média, por 61,54 % de argila grossa (ArgG). Essa característica proporcionou valores de ArgG/ArgF > 1 e ArgF/argila ≤ 0,47. Os solos apresentaram valores de relação silte/argila ≤ 0.4 nos horizontes B. O grau de flocculação (GF) nos horizontes superficiais (24-87%) foram menores do que aqueles dos horizontes subsuperficiais (100%).

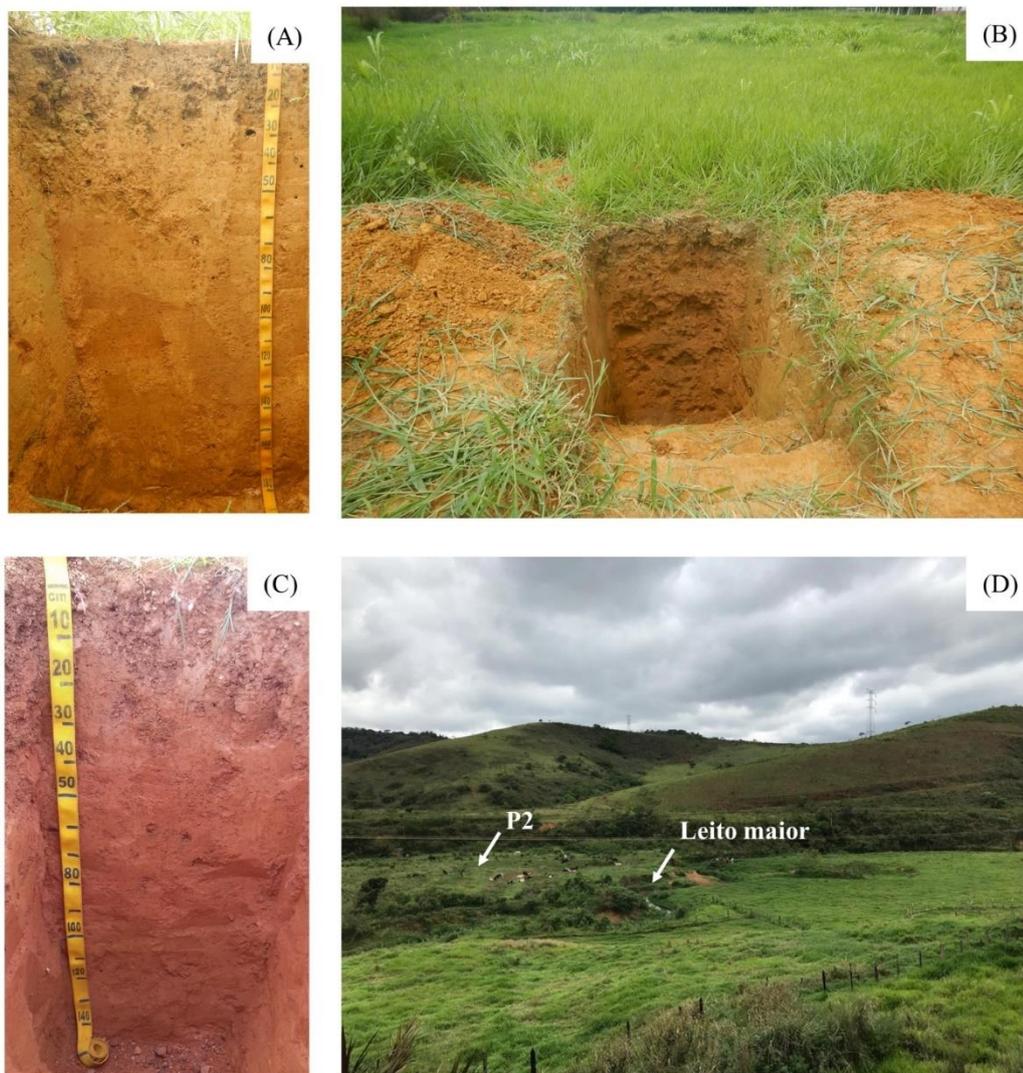


Figura 2a. Solos coletados em terraços de Viçosa – MG: Perfis P1 (figs. A e B) e P2 (figs. C e D). Paisagem com seus diferentes compartimentos, local de coleta do P2 e o leito maior (figura D).

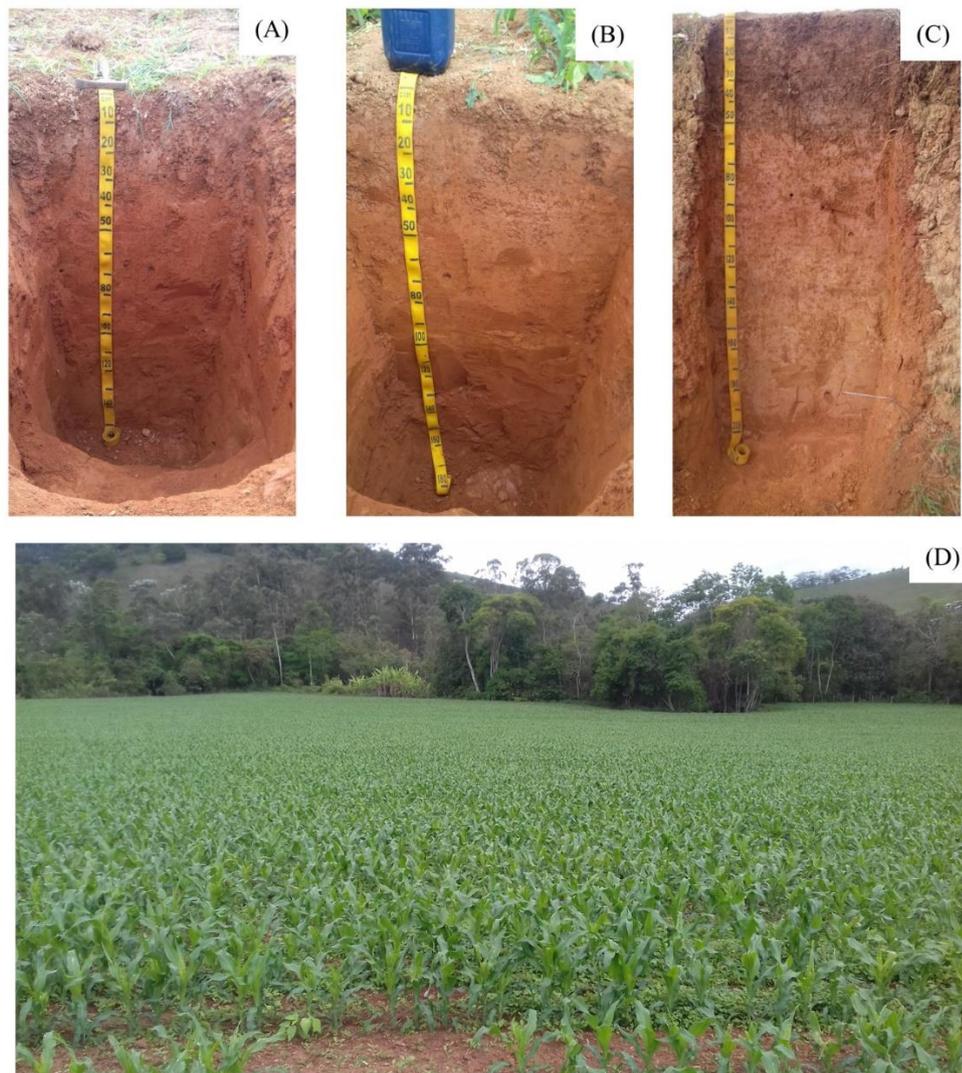


Figura 2b. Solos coletados em terraços de Coimbra – MG: Perfis P3 (fig. A), P4 (fig. B) e P5 (fig. C). Esses terraços são amplamente cultivados com tomate, feijão e milho (fig. D).

Tabela 1. Descrição macromorfológica dos solos estudados.

Horizontes	Prof.	Cor ^{1/} (Munsell)	Estrutura	Consistência			Transição	Classe textural ^{2/}
				Seco	Úmido	Molhado		
- cm -								
P1 – Cambissolo Háplico Tb Distrófico latossólico								
Ap	0 - 10	10YR 3/8	2 P/M Gr	Ma	Mfr	Lp Lpg	cp	Franco-argilosa
B/A	10 - 30	10YR 7/8	2 M/G Bls	D	Mfr	Pl Pg	cp	Argila
Bi1	30 - 50	10YR 7/9	2 M/G Bls	D	Mfr	Pl Pg	gp	Argila
Bi2	50 -145	10YR 7/8	2 M/G Bls	D	Mfr	Pl Pg	gp	Argila
C	145 - 200+	10YR 7/8	2/1 M/G Bls	LD	Mfr	Lp Lpg		Argilo-siltosa
P2 - Cambissolo Háplico Tb Distrófico latossólico								
Ap	0 - 10	7,5YR 4/4	2 P Gr	Ma	Mfr	Lp Lpg	cp	Muito argilosa
B/A	10 - 30	7,5YR 5/6	2 M/G Bls	D	Fr	Pl Pg	cp	Muito argilosa
Bi1	30 - 80	7,5YR 5/6	3 M/G Bls	MD	Mfi	Pl Pg	gp	Muito argilosa
Bi2	80 - 130	7,5YR 5/8	3 M/G Bls	MD	Mfi	Pl pg	gp	Muito argilosa
C	130 - 200+	7,5YR 6/8	2 P Bls	LD	Fr	Lp Lpg		Muito argilosa
P3 - Cambissolo Háplico Tb Eutrófico latossólico								
Ap	0 - 10	7,5YR 4/6	2 P/M Gr	LD	Mfr	Lp Lpg	gp	Argila
A/B	10 -30	7,5YR 4/6	3 M/G Bls	D	Fr	Pl Pg	cp	Argila
Bi	30 -100	5YR 4/6	3 M/G Bls	MD	Fi	Pl Pg	cp	Muito argilosa
C	100 - 200+	5YR 5/6	3 M/G Bls	MD	Fi	Pl Pg		Franco-argilo-arenosa
P4 - Cambissolo Háplico Tb Distrófico latossólico								
Ap	0 - 10	5YR 4/4	2 P/M Gr	LD	Fr	Lp Lpg	cp	Argila
B/A	10 - 30	5YR 4/6	2 M/G Bls	D	Fi	Pl Pg	cp	Argila
Bi1	30 - 60	5YR 4/6	2 M/G Bls	MD	Fi	Pl Pg	dp	Muito argilosa
Bi2	60 - 100	5YR 5/6	2 M/G Bls	MD	Fi	Pl Pg	gp	Argila
C	100 - 200+	5YR 5/8	2 M/G Bls	MD	Fi	Pl Pg		Muito argilosa
P5 - Cambissolo Háplico Tb Distrófico latossólico								
Ap	0 - 12	7,5 YR 4/6	2 P/M Gr	Ma	MFr	Lp Lpg	cp	Argila
A/B	12 - 30	7,5 YR 4/4	2 M/G Bls	LD	MFr	Pl Pg	gp	Argila
B/A	30 - 60	7,5 YR 4/4	2 M/G Bls	LD	Fr	Pl Pg	cp	Argila
Bi	60 - 100	7,5 YR 5/8	2 M/G Bls	LD	Fr	Pl Pg	gp	Muito argilosa
B/C	100 - 130	7,5 YR 5/8	2 M/G Bls	LD	Fi	Pl Pg	cp	Muito Argilosa
C	130 - 200+	7,5 YR 6/8	2 M/G Bls	LD	Fi	Pl Pg		Muito Argilosa

^{1/} Solo úmido. Grau de desenvolvimento da estrutura: 1 - fraca; 2 - moderada; 3 - forte. Tamanho das unidades estruturais: P - pequena; M - média; G - grande. Tipo de estrutura: Gr - granular; Bla - blocos angulares; Bls - blocos subangulares. Consistência do solo quando seco: Ma - macia; LD - ligeiramente dura; D - dura. Consistência do solo quando úmido: Mfr - muito friável; Fr - friável; Fi - firme; Mfi - muito firme; Consistência do solo quando molhado (a) plasticidade: Lp - ligeiramente plástica; Pl - plástica. (b) Pegajosidade: Lpg - ligeiramente pegajosa; Pg - pegajosa; Mp - muito pegajosa. Transição entre horizontes: p - plana; g - gradual; c - clara; d - difusa. ^{2/} Soil Survey Manual (Estados Unidos, 1993).

Tabela 2. Características físicas dos solos estudados.

Horizontes	Prof. - cm -	TFSA			Fracionamento da areia					Argila natural		Relações texturais			GF
		Areia	Silte	Argila	AMG	AG	AM	AF	AMF	ArgG	ArgF	silte/argila	ArgG/ArgF	ArgF/Argila	
		g kg ⁻¹			%					%					
P1 – Cambissolo Háplico Tb Distrófico latossólico															
Ap	0 - 10	367	265	369	1.4	17,2	29,9	43,0	8,5	61	39	0.72	1.59	0.39	59
B/A	10 - 30	340	210	450	2.7	16,1	28,6	43,4	9,2	59	41	0.47	1.45	0.41	61
Bi1	30 - 50	361	182	457	3.0	14,5	34,6	38,0	10,0	63	37	0.40	1.73	0.37	100
Bi2	50 -145	389	152	460	2.0	17,2	31,9	40,7	8,2	63	37	0.33	1.69	0.37	99
C	145 - 200+	31	460	509	0.9	6,6	22,1	31,4	38,9	67	33	0.90	2.01	0.33	100
P2 – Cambissolo Háplico Tb Distrófico latossólico															
Ap	0 - 10	82	222	696	1.7	20,6	31,3	34,0	12,4	63	37	0.32	1.68	0.37	24
B/A	10 - 30	79	201	720	1.3	12,5	24,4	37,9	23,9	62	38	0.28	1.63	0.38	60
Bi1	30 - 80	63	200	737	0.6	5,6	21,9	39,8	32,1	62	38	0.27	1.63	0.38	100
Bi2	80 - 130	42	291	667	0.6	13,7	25,6	43,7	16,4	69	31	0.44	2.26	0.31	100
C	130-200+	25	320	655	0.0	14,8	22,4	37,9	24,9	68	32	0.49	2.14	0.32	100
P3 – Cambissolo Háplico Tb Eutrófico latossólico															
Ap	0 - 10	153	287	560	1.4	12,6	24,1	49,8	12,1	65	35	0.51	1.87	0.35	59
A/B	10 -30	149	306	545	0.6	6,0	18,6	52,4	22,3	65	35	0.56	1.83	0.35	57
Bi	30 -100	64	218	718	0.0	0,8	11,0	61,9	26,2	60	40	0.30	1.50	0.40	100
C	100 – 200+	554	111	335	0.0	0,6	5,2	50,1	44,1	69	31	0.33	2.26	0.31	100
P4 – Cambissolo Háplico Tb Distrófico latossólico															
Ap	0 - 10	152	214	634	0.0	17,8	33,5	36,6	12,1	61	39	0.34	1.55	0.39	70
B/A	10 - 30	169	176	655	0.9	12,1	31,0	37,8	18,2	60	40	0.27	1.52	0.40	74
Bi1	30 - 60	60	162	778	0.0	0,0	6,8	54,2	39,0	59	41	0.21	1.46	0.41	100
Bi2	60 - 100	99	270	630	0.0	0,9	6,0	54,2	38,9	57	43	0.43	1.30	0.43	100
C	100 – 200+	64	218	718	0.0	1,2	4,3	53,0	41,5	53	47	0.30	1.13	0.47	100
P5 – Cambissolo Háplico Tb Distrófico latossólico															
Ap	0 - 12	277	199	524	3.0	30,0	31,0	26,7	9,3	64	36	0.38	1.76	0.36	73
A/B	12 - 30	176	183	641	0.0	14,7	37,1	35,9	12,3	53	47	0.28	1.15	0.47	87
B/A	30 - 60	201	195	604	1.7	19,4	25,4	36,7	16,8	55	45	0.32	1.22	0.45	100
Bi	60 - 100	73	200	727	0.0	10,1	36,2	42,3	11,4	58	42	0.28	1.41	0.42	100
B/C	100 - 130	35	227	738	0.0	0,0	27,8	57,0	15,1	58	42	0.31	1.35	0.42	100
C	130 - 200+	64	218	718	0.0	5,0	15,5	51,1	28,4	62	38	0.30	1.64	0.38	89

AMG: areia muito grossa (2 – 1 mm), AG: areia grossa (1 – 0.5 mm), AM: areia média (0.5 – 0.25 mm), AF: areia fina (0.25 – 0.05 mm), AMF: areia muito fina (< 0.05 mm); ArgG: argila grossa (2 – 0.2 µm) e ArgF: argila fina (< 0.2 µm); GF: grau de flocculação = [(argila total – argila dispersa em água) / argila total].

3.2. Propriedades químicas

De modo geral, os solos não apresentaram diferenças marcantes nas propriedades químicas avaliadas. Eles são caracterizados pelo aumento da acidez ativa em profundidade (pH em água: 6,41 a 4,00), caráter eletronegativo (ΔpH negativo) e alta capacidade de troca de cátions a pH 7,0 ($\text{CEC} \leq 13,83 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) (Tabela 3). A disponibilidade de elementos químicos de importância para a nutrição de plantas se mostrou maior na camada superficial (0 – 30 cm) dos solos, onde os níveis de bases trocáveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+), a saturação por bases (SB) e os teores de P na camada superficial foram maiores que nos horizontes Bi e C. Nos perfis P3 e P4 o incremento de Ca^{2+} e Mg^{2+} possibilitou alta saturação por bases ($V \% > 50$). Em todos os solos o Al^{3+} nos horizontes foi considerado baixo (0,00 – 0,83 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$). Os teores de H + Al (1,50 a 7,88 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) decresceram em profundidade. A saturação por alumínio (m %) foi considerável apenas nos horizontes B e C dos perfis P1 e P5, nos quais chegaram a atingir nível médio (30 - 50 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$). A atividade da fração argila em todos os solos foi baixa ($\text{CEC}_t \leq 24,71 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$).

Os teores de Si, Al e Fe, expressos na forma de óxidos, extraídos da TFSA por digestão sulfúrica mostraram similaridade entre a composição química dos solos (Tabela 4). Os teores de SiO_2 (14,18 a 33,11 dag kg^{-1}) e Al_2O_3 (7,87 a 15,20 dag kg^{-1}) foram homogêneos no perfil de solo e condicionaram altos valores de Ki (2,21 a 3,82). Por sua vez, os teores de Fe_2O_3 (2,76 a 12,99 dag kg^{-1}) aumentaram em subsuperfície, onde chegaram a superar os teores de SiO_2 e Al_2O_3 . Na fração argila, os teores de Fe_d (1,71 a 7,24 dag kg^{-1}) foram superiores aos de Al_d (0,58 a 1,65 dag kg^{-1}) e ambos aumentaram em profundidade. Nessa mesma fração granulométrica, os teores de Fe_o (0,05 a 0,34 dag kg^{-1}) e Al_o (0,11 a 0,22 dag kg^{-1}) foram baixos, em comparação com o Fe_d e Al_d , respectivamente.

Table 3. Propriedades químicas dos solos estudados.

Horizontes	Prof. - cm -	pH		Δ pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	SB	Al ³⁺	H+Al	CEC _T	CEC _t	V	m	P
		H ₂ O	KCl													
----- cmol _c kg ⁻¹ -----																
----- % -----																
----- mg kg ⁻¹ -----																
P1 - Cambissolo Háplico Tb Distrófico latossólico																
Ap	0 - 10	6,20	5,27	-0,9	3,09	0,99	0,31	0,06	4,45	0,00	4,50	8,95	24,27	49,70	0,00	42,6
B/A	10 - 30	6,41	5,02	-1,4	2,29	1,21	0,09	0,02	3,61	0,00	4,13	7,74	17,20	46,70	0,00	7,5
Bi1	30 - 50	5,18	4,27	-0,9	1,32	0,45	0,03	0,02	1,82	0,15	3,75	5,57	12,20	32,70	7,61	3,1
Bi2	50 - 145	5,09	4,03	-1,1	0,45	0,20	0,13	0,02	0,79	0,45	5,63	6,42	13,96	12,34	36,25	3,2
C	145 - 200+	5,41	4,36	-1,1	0,22	0,27	0,03	0,02	0,53	0,23	3,75	4,28	8,41	12,37	29,82	6,0
P2 - Cambissolo Háplico Tb Distrófico latossólico																
Ap	0 - 10	5,78	4,64	-1,1	4,10	0,40	0,77	0,03	5,30	0,00	9,38	14,67	16,23	36,11	0,00	16,5
B/A	10 - 30	5,39	4,10	-1,3	1,94	0,63	0,26	0,02	2,84	0,15	10,50	13,34	11,77	21,30	5,01	5,2
Bi1	30 - 800	5,90	5,34	-0,5	2,45	0,56	0,04	0,02	3,06	0,08	5,63	8,69	11,80	35,24	2,39	3,9
Bi2	80 - 130	6,00	5,80	-0,2	1,11	0,34	0,03	0,02	1,49	0,08	3,75	5,24	7,86	28,46	4,79	10,6
C	130 - 200+	5,90	5,87	0,0	0,53	0,43	0,08	0,02	1,06	0,08	3,75	4,81	7,34	22,00	6,62	11,5
P3 - Cambissolo Háplico Tb Eutrófico latossólico																
Ap	0 - 10	5,10	4,64	-0,5	7,03	1,32	0,77	0,07	9,18	0,00	5,65	14,83	24,72	61,91	0,00	40,9
A/B	10 - 30	5,60	4,92	-0,7	6,83	1,35	0,25	0,04	8,47	0,00	3,75	12,22	22,40	69,30	0,00	40,4
Bi	30 - 100	5,00	4,98	0,0	5,07	1,03	0,08	0,04	6,23	0,00	3,75	9,98	13,90	62,43	0,00	7,8
C	100 - 200+	4,89	4,86	0,0	2,25	0,72	0,05	0,03	3,05	0,08	3,75	6,80	20,32	44,89	2,40	7,6
P4 - Cambissolo Háplico Tb Distrófico latossólico																
Ap	0 - 10	5,77	5,05	-0,7	0,68	0,35	0,57	0,05	1,64	0,00	5,63	7,27	11,45	22,59	0,00	85,8
B/A	10 - 30	5,59	5,01	-0,6	5,74	1,45	0,40	0,04	7,63	0,00	4,50	12,13	18,52	62,90	0,00	31,9
Bi1	30 - 60	5,56	5,02	-0,5	4,72	1,07	0,28	0,10	6,17	0,00	2,25	8,42	10,82	73,27	0,00	5,8
Bi2	60 - 100	5,86	5,46	-0,4	2,53	0,64	0,22	0,02	3,41	0,00	3,75	7,16	11,37	47,64	0,00	3,5
C	100 - 200+	5,49	5,09	-0,4	0,33	0,12	0,20	0,02	0,67	0,00	1,50	2,17	3,02	30,76	0,00	5,4
P5 - Cambissolo Háplico Tb Distrófico latossólico																
Ap	0 - 12	4,67	4,21	-0,5	1,89	0,52	0,61	0,02	3,04	0,00	7,88	10,91	20,83	27,84	0,00	47,1
A/B	12 - 30	4,00	3,72	-0,3	1,52	0,40	0,30	0,02	2,24	0,53	6,55	8,79	13,70	25,46	19,01	14,9
B/A	30 - 60	4,10	3,74	-0,4	0,50	0,25	0,13	0,02	0,89	0,83	6,00	6,89	11,41	12,96	47,99	8,3
Bi	60 - 100	4,13	4,10	0,0	0,62	0,29	0,09	0,02	1,02	0,23	5,63	6,65	9,15	15,37	18,04	3,8
B/C	100 - 130	4,56	4,50	0,0	0,74	0,25	0,04	0,02	1,04	0,08	1,88	2,92	3,95	35,73	6,71	6,7
C	130 - 200+	4,66	4,60	0,0	0,41	0,13	0,03	0,02	0,59	0,00	1,50	2,09	2,91	28,24	0,00	6,2

Tabela 4. Teores de Si, Al e Fe determinados no extrato da digestão sulfúrica, Fe e Al extraídos com ditionito-citrato-bicarbonato (Fe_d e Al_d), oxalato ácido de amônio (Fe_o e Al_o), relação Fe_o/Fe_d , relação Fe_d/Fe_s e a substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} .

Hor.	Prof.	Digestão sulfúrica			Ki	Fe_d	Al_d	Fe_o	Al_o	Fe_o	Fe_d	Al
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3						Fe_d	Fe_s	$Al+Fe$
- cm -		----- dag kg ⁻¹ -----			----- dag kg ⁻¹ -----					cmol mol ⁻¹		
P1 - Cambissolo Háplico Tb Distrófico latossólico												
A	0 - 10	19.78	11.34	3.06	2.96	1.91	0.81	0.18	0.17	0.10	0.89	27.05
B/A	10 - 30	19.26	12.51	3.14	2.62	1.72	0.58	0.16	0.16	0.09	0.78	21.07
Bi1	30 - 50	18.26	10.95	2.76	2.84	1.83	0.80	0.11	0.15	0.06	0.95	27.33
Bi2	50 - 145	17.95	11.79	2.94	2.59	1.86	0.68	0.13	0.15	0.07	0.90	23.19
C	145 -180+	15.25	11.73	4.23	2.21	2.11	1.32	0.06	0.13	0.03	0.71	36.59
P2 - Cambissolo Háplico Tb Distrófico latossólico												
A	0 - 10	20.90	10.36	6.27	3.43	4.24	1.05	0.27	0.14	0.06	0.97	18.61
B/A	10 - 30	21.13	10.92	6.42	3.29	3.58	0.84	0.22	0.15	0.06	0.80	17.06
Bi1	30 - 80	23.25	11.05	7.24	3.58	4.61	1.10	0.19	0.14	0.04	0.91	17.89
Bi2	80 - 130	15.40	7.87	12.99	3.33	7.24	1.11	0.11	0.11	0.01	0.80	12.33
B/C	130 - 200+	22.26	15.20	10.27	2.49	6.62	1.46	0.08	0.11	0.01	0.92	17.19
P3 - Cambissolo Háplico Tb Eutrófico latossólico												
A	0 - 10	25.67	14.90	5.84	2.93	3.15	0.95	0.20	0.13	0.06	0.77	21.73
A/B	10 - 30	24.70	11.57	4.88	3.63	2.87	0.81	0.15	0.12	0.05	0.84	20.25
Bi	30 -100	24.83	14.14	7.03	2.99	3.80	1.16	0.13	0.15	0.04	0.77	21.58
C	100 - 200+	18.05	12.06	6.55	2.54	4.31	1.48	0.11	0.15	0.02	0.94	23.95
P4 - Cambissolo Háplico Tb Distrófico latossólico												
A	0 - 10	21.71	10.50	5.77	3.52	3.02	1.09	0.22	0.15	0.07	0.75	25.14
B/A	10 - 30	22.70	11.02	6.01	3.50	2.95	1.06	0.18	0.17	0.06	0.70	24.31
Bi1	30 - 60	22.85	11.68	6.88	3.33	3.39	1.24	0.10	0.18	0.03	0.71	24.43
Bi2	60 - 100	23.54	12.11	7.74	3.31	4.95	1.45	0.10	0.16	0.02	0.91	21.05
C	100 - 200+	33.11	14.74	6.17	3.82	4.66	1.46	0.09	0.14	0.02	1.08	22.35
P5 - Cambissolo Háplico Tb Distrófico latossólico												
A	0 - 12	14.85	10.50	5.69	2.40	2.82	0.93	0.34	0.22	0.12	0.71	22.22
A/B	12 - 30	20.14	10.65	6.36	3.22	4.71	1.31	0.15	0.16	0.03	1.06	20.21
B/A	30 - 60	18.94	11.37	6.62	2.83	3.44	1.00	0.18	0.16	0.05	0.74	20.63
Bi	60 - 100	21.38	11.36	7.05	3.20	5.01	1.65	0.09	0.12	0.02	1.02	23.73
B/C	100 - 130	24.34	14.15	8.77	2.92	5.97	1.61	0.07	0.15	0.01	0.97	19.91
C	2130 - 200+	27.05	14.45	6.50	3.18	4.18	1.54	0.05	0.11	0.01	0.92	25.67

Ki = $(SiO_2/Al_2O_3) \times 1.7$; Substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} , calculada pela relação $Al/(Al+Fe) = [(Al_d - Al_o) / (Al_d - Al_o) + (Fe_d - Fe_o)]$ Cornell and Schwertmann, 1996

Os valores médios das relações Fe_o/Fe_d (0,05) e Fe_d/Fe_s (0,86) mostraram que óxidos de Fe são predominantemente cristalinos e que existem fases minerais nas frações areia e silte que contribuem com o conteúdo de Fe_s , respectivamente. A substituição de Fe^{3+} por Al^{3+} nos óxidos de Fe cristalino apresentou uma amplitude de 12,33 a 36,59 cmol mol⁻¹.

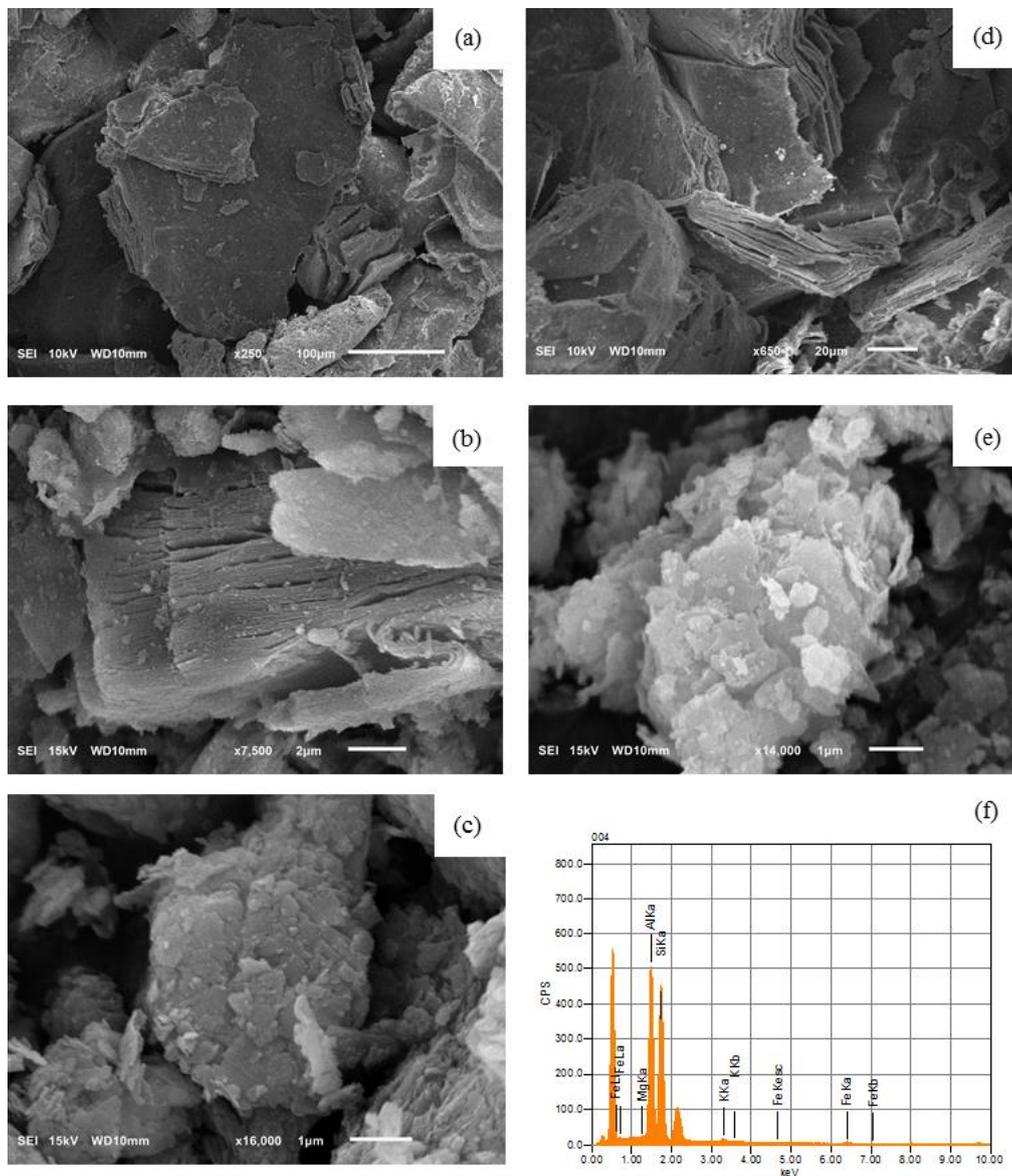
3.3. Mineralogia

Os difratogramas de raios-X (DRX) revelaram solos com composição mineralógica constituída essencialmente por quartzo, mica, caulinita, goethita, hematita e gibbsita nas frações areia (Figuras 3a e 3b, anexo A) e silte (Figura 4, anexo B); mica, caulinita, gibbsita, goethita e hematita na fração argila (Figura 5, anexo C). Na fração argila dos perfis P1 e P2, especialmente nos horizontes Bi, foi detectado pico característico de vermiculita com Al-hidroxi entrecamadas (VHE). Em todos os solos, os DRX sugerem predomínio do quartzo na fração areia dos horizontes A e B, e a caulinita no horizonte C. Por outro lado, nas frações silte e argila a caulinita representa o mineral mais abundante.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das frações areia (Fig. 6a e 6d), silte (Fig. 6b) e argila (Fig. 6c e 6e) do horizonte C revelaram a presença de caulinita com variações no grau de esfoliações, morfologia e número de camadas empilhadas no plano 001. Nas frações areia e silte elas são menos degradadas, tendem para morfologia arrestada (eudral hexagonal e subesférica) e maior número de camadas empilhadas. A fragmentação delas e o processo de transporte dos sedimentos promoveram a ocorrência de caulinitas com diversos aspectos morfológicos (alongada, eudral hexagonal, subesférica, esférica e indefinida) e menor número de camadas empilhadas na fração argila.

Entre os elementos químicos quantificados em diferentes partículas de caulinita presentes nas frações areia, silte e argila (Figura 6f), o Si e Al foram os mais abundantes, representando, em média, 50,4 % e 41,0 % (massa/massa), respectivamente. Os teores de Fe foram amplos (1,22 a 18,32 %), sendo o valor médio nas frações areia (8,05 %) e silte (2,3%) inferior ao da fração argila (12,9 %). Em todos os pontos analisados os teores de Mg ficaram abaixo de 0,66 %, ou seja, praticamente

não existe nas partículas de caulinitas. Por sua vez, o K chegou a alcançar o teor de 2,12% em alguns locais da caulinita da fração silte.



Figura

Figura 6. Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) das caulinitas pseudomorfas de biotita presentes nas frações areia (fig. 6a e 6d), silte (fig. 6b) e argila (6c e 6e) dos horizontes C, e o mapeamento microquímico (Si, Al, Fe, K and Mg) (fig. 6f). As imagens mostram a abundância do material micáceos na fração areia (fig. 6a e 6d), empilhamento das caulinitas no plano 001 (6b e 6e), degradação da caulinita pseudomorfo de biotita (fig. 6a), a presença do Fe e K demonstram a existência de oclusões de biotita na partícula.

As caulinitas das frações silte e argila exibiram claramente seus picos de difração (Figura 7, Anexo D), permitindo, assim, estimar alguns parâmetros cristalográficos (Tabela 5). De modo geral, a amplitude dos valores de XRD d_{001} (0,7151 a 0,7186 nm) e $FWHM_{001}$ (0,37 a 0,53 $^{\circ}2\theta$) foi baixa. O DMC_{001} médio das caulinitas da fração silte (23 nm) foi maior do que aquele da fração argila (19 nm). Essa mesma tendência foi observada para o NMC médio na fração silte (31) e argila (26). Os valores dos índices de cristalinidade HB (7,30 a 43,99) e R2 (0,51 a 6,48) diminuíram da fração silte para a argila. Em comparação com os valores de HB e R2 obtidos nas caulinitas de baixa (KGa 1b) e alta (KGa 2) desordem estrutural, verificamos que em nossos solos esse mineral possui baixa ($HB \leq 29,3$ e $R2 \leq 0,61$) e média ($HB > 29,3$ e $R2 > 0,61$) cristalinidade. As correlações significativas do DMC_{001} com HB ($r = 0,79$, $< 0,01$, $n = 12$) e R2 ($r = 0,64$, $< 0,05$, $n = 12$) indicam que o grau de desordem estrutural das caulinitas aumenta com a redução do tamanho de partícula.

Tabela 5. Parâmetros cristalográficos da caulinita presente nas frações silte e argila dos horizontes C

Perfil	d_{001} nm	$FWHM_{001}$ $^{\circ}2\theta$	DMC_{001} nm	HB	R2	NMC
Fração argila						
P1	0,7160	0,53	17,44	7,38	0,51	24
P2	0,7157	0,50	18,63	9,85	0,54	26
P3	0,7157	0,48	19,45	7,74	0,73	27
P4	0,7151	0,49	19,09	11,11	0,77	27
P5	0,7186	0,46	20,26	7,74	0,58	28
Fração silte						
P1	0,7186	0,49	19,01	33,07	0,73	26
P2	0,7157	0,44	20,99	43,99	0,73	29
P3	0,7157	0,39	24,03	10,99	0,63	34
P4	0,7157	0,40	23,42	16,02	0,62	33
P5	0,7157	0,37	25,27	11,90	0,65	35
Amostras de referências						
Kga 1b	0,7151	0,24	39,57	80,38	0,95	55
Kga 2	0,7109	0,35	26,88	29,31	0,61	38

d_{001} = XRD 001 da caulinita; $FWHM_{001}$ = largura à meia altura do pico 001 da caulinita; DMC_{001} = dimensão média dos cristais referente ao eixo "c"; HB = índice de cristalinidade da caulinita de Hughes e Brow (1979); R2 = índice de cristalinidade da caulinita de Liétard (1977); NMC = número médio de camadas empilhadas = $[DMC_{001} / d_{001}]$.

3.4. Micromorfologia

Os solos exibiram semelhanças em termos de propriedades micromorfológicas; as variações delas ocorreram principalmente entre horizontes (Tabela 8, Anexo E). No perfil P1, a trama dos horizontes A (Figura 8A e 8B), B1 e B2 se distingue do horizonte C (Figura 8C e 8D). O material grosso encontrado nesse solo é pobremente selecionado e constituído por quartzo (93 %), biotita (2%), feldspatos (1 %), nódulos de Fe (2 %), raízes (1 %) e carvão vegetal (1 %). Os grãos de quartzo são pobremente selecionados, alongados a esféricos, arredondado a subarredondados, bordas lisas e com forte extinção ondulante. Em relação aos nódulos de Fe, eles são típicos, vermelho escuro, formato esférico, bordas rugosas, moderadamente opacos e, raramente, possuem halos (Figura 8E).

O material fino do P1 apresentou cor amarela e bruno-amarelado na maior parte do perfil; amarelo e bruno-avermelhado na forma de mosqueamento no horizonte C. As fábricas-b são variadas (salpicada granida, salpicada mosaico, granoestriada e poroestriada) e ocorrem com maior frequência nos horizontes B (Figura 8F). A porosidade corresponde a cavidades, câmaras e canais de tamanhos maiores nos inter-agregados e menores nos intra-agregados. Além dos nódulos de Fe, observamos as seguintes pedofeições: raros preenchimentos soltos contínuo com coloração semelhante à matriz adjacente, compostos por pequenos agregados, grãos de quartzo (tamanhos variados) e fragmentos de raízes (Figura 8G); raros hiporrevestimentos de gleização no horizonte C (Figura 8H). A microestrutura é granular/blocos subangulares no horizonte A (Figura 8A), blocos subangulares nos horizontes B1 e B2, e complexa (blocos subangulares + vesicular) no horizonte C (Figura 8C), todas com fraca pedalidade e parcialmente acomodados.

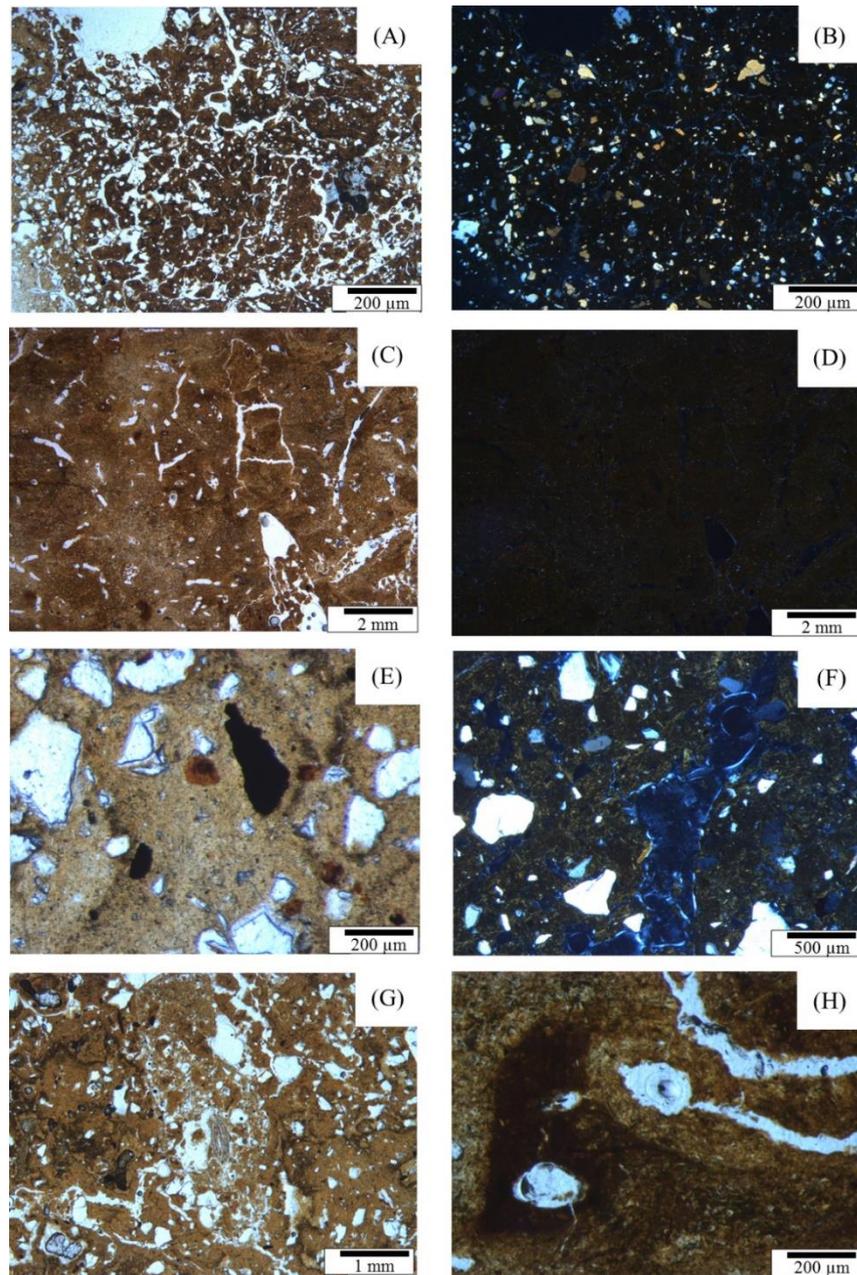


Figura 8. Micrografias do perfil P1 obtidas sob iluminação normal (fig. A, C, E, G e H) e com nicóis cruzados (figuras B, D e F). Componentes do fundo matricial dos horizontes A (fig. A e B) e C (fig. C e D); nódulo de Fe típico e com halos (fig. E) e alta frequência de fábricas-b no horizonte B1 (fig. F); pedofeições de preenchimento (fig. G) e gleização (hiporrevestimentos) (fig. H).

O perfil P2 contrastou com o P1 por possuir maior quantidade de material fino (Figura 9A, 9B, 9C e 9D) e coloração bruno e bruno-amarelado em todos os horizontes. Nesse perfil, nós identificamos excrementos bem preservados em câmaras e cavidades elípticas no horizonte A (Figura 9E), preenchimento denso e completo (Figura 9F) e revestimentos (Figura 8G). No P2 encontramos nos horizontes B e C a presença de biotita com avançado grau de alteração, cor amarela e manchas escurecidas (Figura 9H). Em relação a porosidade, além das descritas no perfil P1, nós detectamos fissuras nos intra-agregados nos horizontes A, B1 e B2. A microestrutura foi caracterizada como blocos subangulares no horizonte A, prismática no horizonte B1 (não evidenciada na macromorfologia) e em blocos angulares e subangulares no horizonte B2, com moderada (A e B1) e forte (B2) pedalidade, e parcialmente acomodados.

Os aspectos micromorfológicos dos perfis P3, P4 e P5 foram similares ao P2, principalmente em termos de material grosso e coloração do material fino (Figura 10B e 10D; Figura 11B e 11H; Figura 12B e 12D) e microestrutura (Figura 10A; Figura 11A; Figura 12A e 12C). A principal diferença corresponde ao tipo de distribuição relativa no horizonte C dos perfis P3 e P4, a qual foi caracterizada como enaúlica. Os demais horizontes mantiveram o padrão de distribuição relativa (porfírica espaçamento simples e aberta). A maior parte da porosidade desses solos, especialmente os canais e cavidades esferoidais, foi associada aos agentes biológicos. A microestrutura granular encontra nos horizontes C é heterogeneidade no tamanho, formato e coloração (Figura 10C e 10E; Figura 11C e 11D; Figura 12E e 12F).

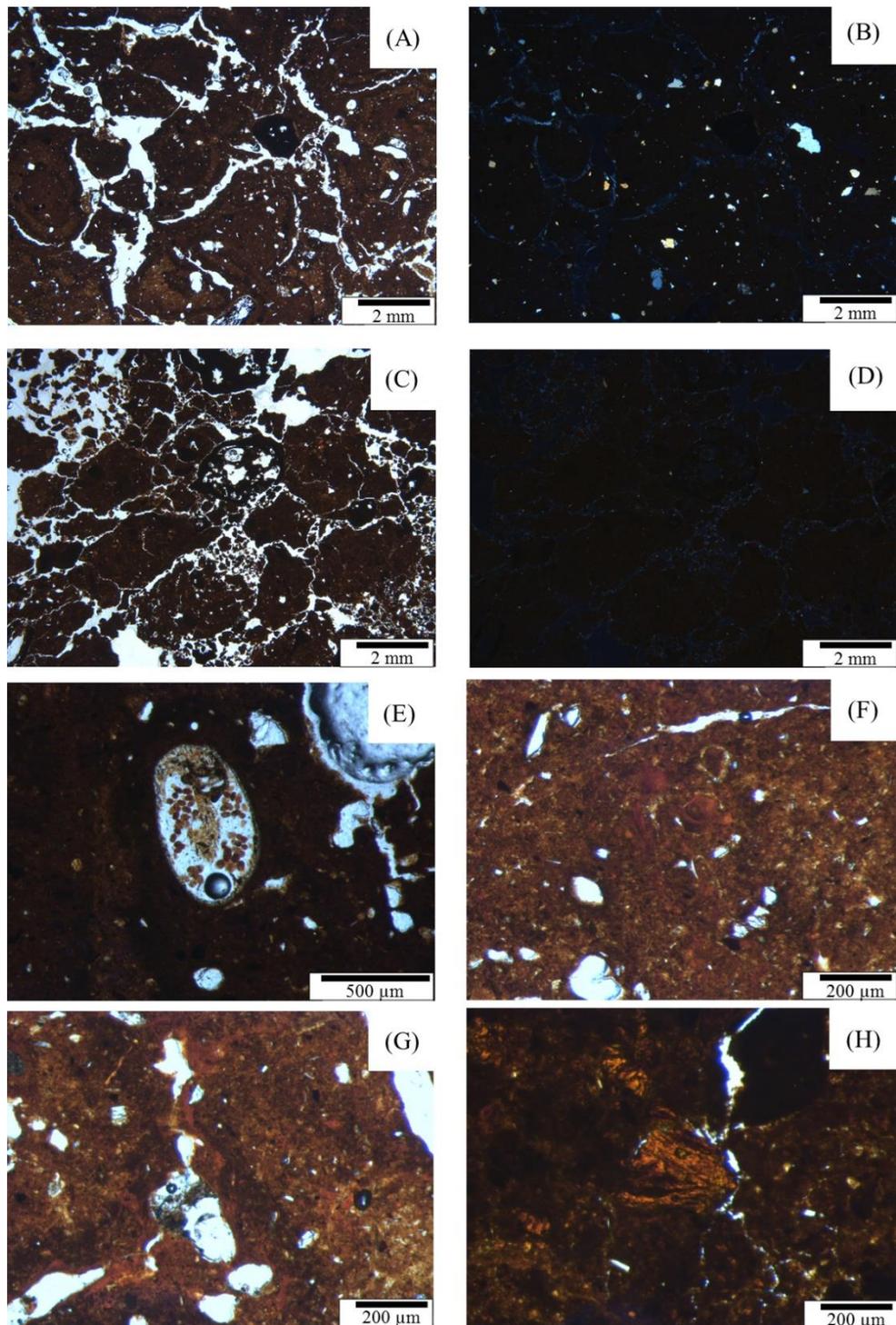


Figura 9. Micrografias do perfil P2 obtidas sob iluminação normal (figuras A, C, E, F, G e H) e com nicóis cruzados (figuras B e D). Componentes do fundo matricial dos horizontes A (fig. A e B) e B2 (fig. C e D); pedofeições de: excremento no horizonte A (fig. E), preenchimento (fig. F) e revestimento (fig. G) no horizonte B1; biotita altamente alterada no horizonte B2 (fig. H).

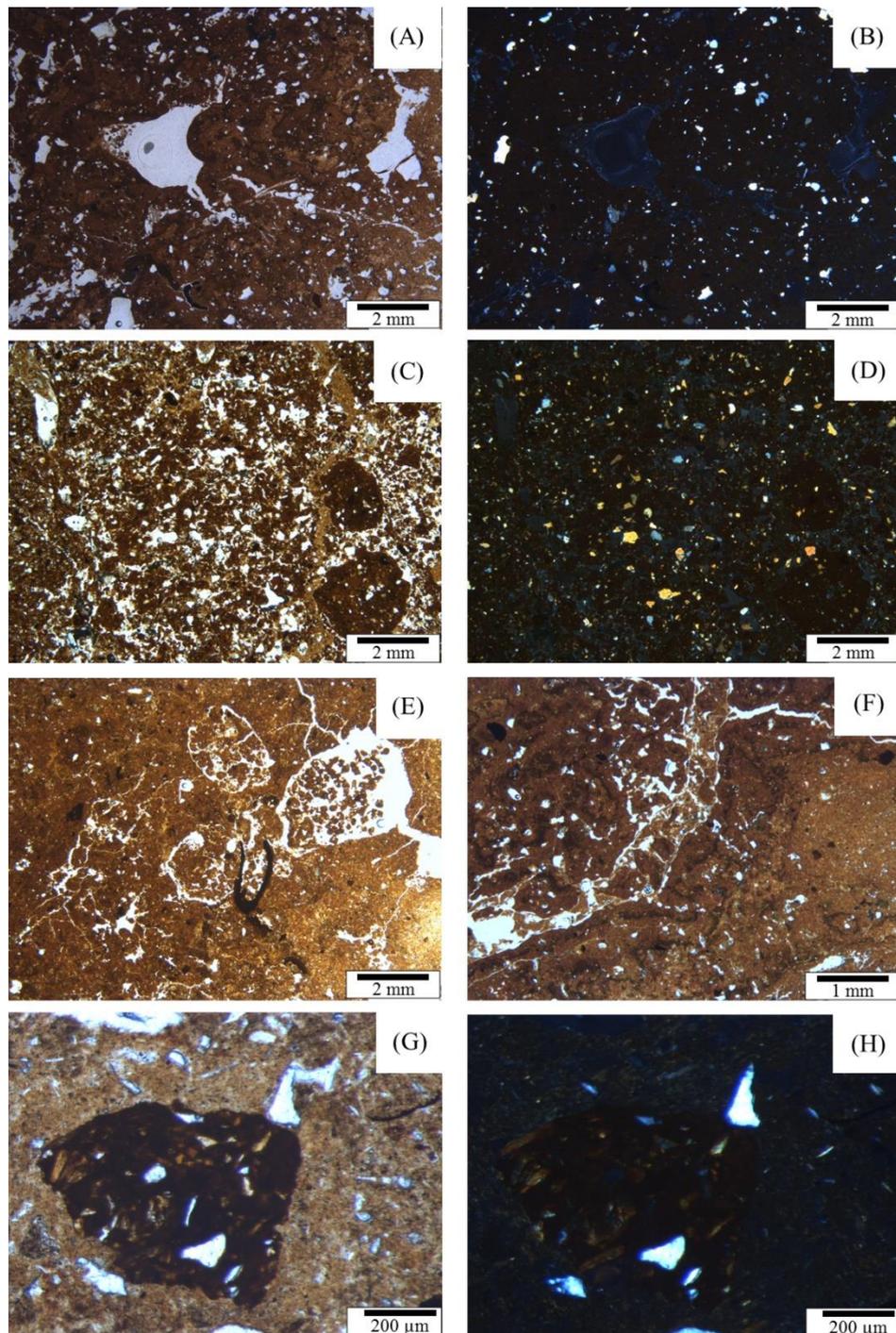


Figura 10. Micrografias do perfil P3 obtidas sob iluminação normal (figuras A, C, E, F e G) e com nicóis cruzados (figuras B, D e H). Componentes do fundo matricial dos horizontes A (figs. A e B) e C (figs. C e D); microagregados enriquecidos com matéria orgânica (fig. C); preenchimentos com microagregados de origem biológica (fig. E) e revestimentos de canais (fig. F) no horizonte B; agregado de mica (figs. G e H) no horizonte A.

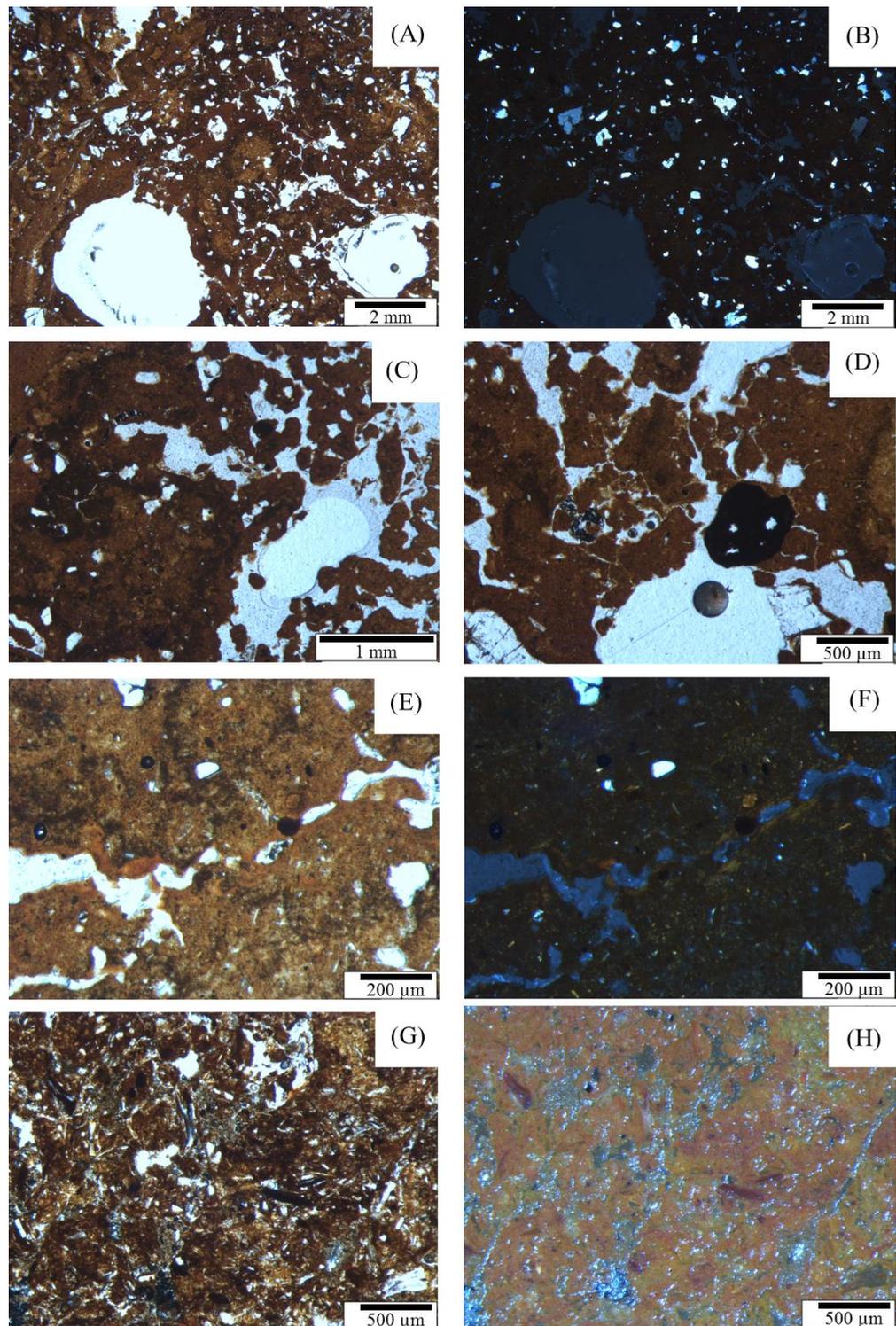


Figura 11. Micrografias do perfil P4 obtidas sob iluminação normal (figuras A, C, D, E e G) e com nicóis cruzados (figuras B, F e H). Componentes do fundo matricial dos horizontes A (figs. A e B) e C (figs. G e H); preenchimentos (fig. C), nódulo de Fe (fig. D) e revestimentos de argila (figs. E e F) no horizonte B1; biotitas altamente alteradas e avermelhamento da matriz do solo (fig. H).

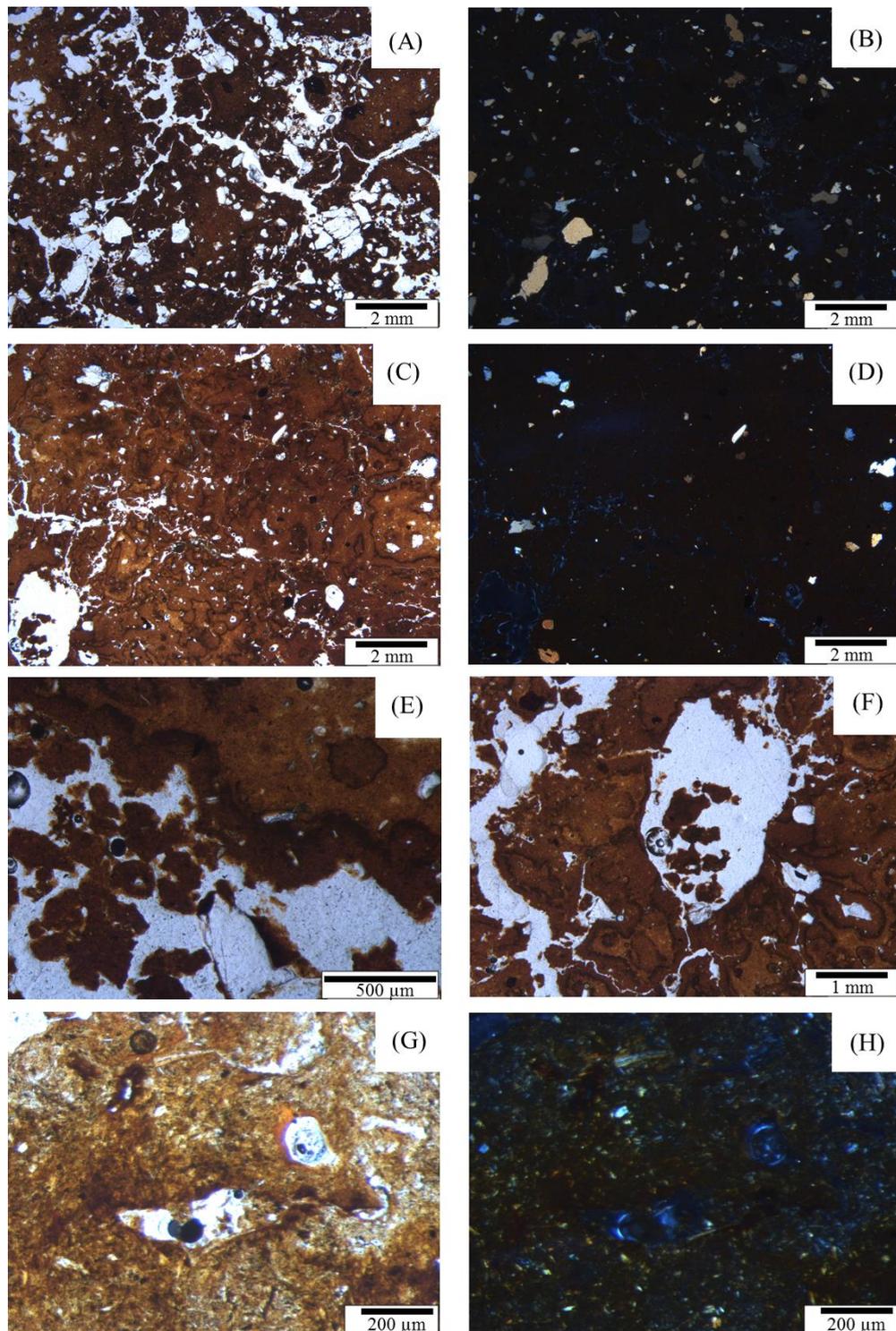


Figura 12. Micrografias do perfil P5 obtidas sob iluminação normal (figuras A, C, E, F e G) e com nicóis cruzados (figuras B, D e H). Componentes do fundo matricial dos horizontes A (fig. A e B) e B (fig. C e D), microestrutura granular (fig. E) e pedofeição de preenchimento (fig. F) no horizonte B; pedofeições de gleização (hiporrevestimentos) e revestimento no horizonte C (fig. G e H).

As pedofeições mais comuns foram: nódulos de Fe sem halos de degradação, formato esférico, bordas rugosas e moderada opacidade, e não apresenta grãos de quartzo em seu interior (Figura 11D); raros revestimentos em canais típicos de argila com orientação fraca e extinção difusa (Figura 10F; Figura 11E e 11F; Figura 12G e 12H); preenchimentos solto contínuo, denso incompleto, de microagregados de origem biológica e grãos de quartzo com tamanhos variados (Figura 10E; Figura 11C; Figura 12F). Algumas peculiaridades foram observadas, tais como a presença de uma pedorelíquia formada por micas (biotita) em uma possível massa fina caulínica no perfil 3 (Figura 10G e 10H) e a presença de hiporrevestimentos de gleização no perfil P5 (Figura 12G e 12H).

4. DISCUSSÃO

4.1. Sedimentologia

A uniformidade na distribuição das partículas nos perfis de solos sugere que os eventos de transporte e deposição dos sedimentos foram homogêneos ao longo da formação dos terraços. A dominância da fração argila na constituição desses solos reflete a composição da fonte primária dos sedimentos, solos argilosos que compõem 19as partes mais elevadas da paisagem (Corrêa, 1984; Naime, 1988), e de um sistema fluvial onde não se desenvolvem as altas velocidades de correntes necessárias para o transporte de partículas maiores. A ausência de frações grosseiras, por exemplo, cascalhos (2.0 – 20.0 mm), e linhas de pedras nos perfis dos solos também sinalizam que os terraços estudados não sofreram contribuição expressiva de colúvio, algo comum em alguns terraços da região. Essas relações entre a composição granulométrica dos terraços e a sedimentogênese são demonstradas em outros estudos sobre a formação de terraços (Nascimento et al. 2015; Celarino e Ladeira, 2017).

Os grãos de areia pobremente selecionados e arestados indicam que o transporte de sedimentos foi a curta distância. O quartzo com forte extinção ondulante

e os vestígios da biotita no material grosso do solo permitem afirmar que os materiais pré-intemperizados depositados nos terraços são provenientes dos gnaisses bandados do Complexo Piedade encontrados na região (Noce et al., 2007). A presença da biotita em todos os solos atestam que a maior parte dos sedimentos não foram provenientes dos Latossolos encontrados nos topos da paisagem, uma vez que o avançado grau de intemperismo desses solos favoreceria os processos de monossilização e alitização. Além disso, eles estão situados na parte mais estável da paisagem, limitando, assim, o processo erosivo. Deste modo, os sedimentos dos terraços são predominantemente oriundos dos Cambissolos encontrados nas encostas, os quais foram erodidos e transportados para as vias fluviais.

O terraço com maior teor de areia total apresentou a cor amarelada (P1), possivelmente por possui menor grau de alteração das biotitas e, conseqüentemente, menor formação de hematita (Rebertus et al., 1986). Nesse mesmo perfil de solo, notou-se uma descontinuidade granulométrica do horizonte B/C (franco-arenosa) para o C (argilo-siltosa). Essa característica sugere uma deposição de sedimentos sobre um material siltoso preexistente, comum em áreas de gnaiss. No contexto geral, a variação do conteúdo de areia nos terraços estudados parece estar mais vinculada ao processo de intemperismo, tendo em vista a composição granulométrica do perfil de solo demonstra homogeneidade na sedimentação. Além disso, a biotita, um dos minerais mais abundantes nesse ambiente, é mais susceptível ao intemperismo, quando comparada com o quartzo. Assim, durante a evolução dos terraços ela tende a transformar em caulinita e migrar da fração areia para as frações silte e argila.

4.2. Pedogênese

Os solos guardam evidências dos processos pedogenéticos atuantes ao longo da evolução dos terraços. Na fase inicial, quando esse tipo de ambiente era caracterizado como leito maior, os sedimentos sofreram influência do sistema fluvial e a pedogênese era incipiente. Deste modo, a pedogênese proporcionou a formação de Neossolos Flúvicos (Corrêa, 1984). De acordo com esse autor, com o passar do tempo os rios alteraram o nível de base, possivelmente pelo efeito das mudanças climáticas, e a rede fluvial estabeleceu um novo perfil de equilíbrio. Com isso, apareceram novos leitos maiores e os antigos se tornaram os terraços. Essa evolução da paisagem é comprovada no campo, pela presença de degraus que separam ambos os ambientes, e na micromorfologia mediante a presença de hiporrevestimentos (gleização) nos horizontes C dos perfis P1 e P5. A permanência desse tipo pedofecção no horizonte C, mesmo depois de intenso intemperismo, é atribuída a baixa taxa de oxidação do Fe neste local e limitada atuação da bioturbação (Corrêa, 1984; Celarino e Ladeira, 2017).

A topografia plana dos terraços e as condições de clima de inverno seco e verão chuvoso (Cwa) promoveram moderado intemperismo e a lixiviação nos solos, uma vez que a composição mineralógica ainda apresenta presença de minerais 2:1 como a mica, predominantemente a biotita, e vermiculita com Al-hidroxi entrecamadas (VHE). A presença desses minerais reforça a afirmativa de Corrêa (1984) de que os terraços é um sistema relativamente conservador. A presença de micas e VHC, além de ser comum em solos derivados do intemperismo do gnaiss (Pinto et al., 1972; Rebertus et al., 1986; Naime, 1988; Nunes et al., 2001), também justifica os elevados valores de K_i (>2,2) encontrados em solos de terraços, algo comumente relatado por outros autores (Naime, 1988; Nunes et al., 2001).

As pedofácies típicas do processo de sedimentação presentes nos Neossolos Flúvicos foram obliteradas e o perfil do solo avançou na homogeneização das

propriedades morfológicas, físicas, químicas e mineralógicas, transformando-se em Cambissolo Háptico (P1, P2, P3, P4 e P5) encontrados atualmente nos terraços. Essa afirmação é corroborada pela diversidade de pedofeições de bioturbação encontradas nos solos, mecanismo também apontado por Celarino e Ladeira (2017) como responsável pela aceleração do processo de latossolização em terraços da região sudeste do Brasil.

Os solos estudados não apresentaram cerosidade, atributo diagnóstico comumente identificado nos terraços (Corrêa, 1984; Nunes et al., 2000). Por outro lado, foram encontradas evidências do processo de argiluviação, caracterizado pelos raros revestimentos de argila no horizonte B. Esse tipo de pedofeição provavelmente está associada ao fluxo turbulento de água nos macroporos e aos ciclos de umedecimento e secagem do solo; processo que proporcionou a formação de fábricas-b com diversos aspectos e filmes coloidais em partículas grossas e, ou agregados do solo (Gunal e Ransom, 2006). Assim, é possível que nos terraços estudados por Corrêa (1984) e Nunes et al. (2000), esses processos tenham sido mais intensos ao ponto de possibilitar a gênese da cerosidade, porém, sem a criação de um gradiente textural expressivo.

A bioturbação foi um dos processos mais evidentes na gênese dos Cambissolos Hápticos. Diversos organismos desempenharam essa atividade, dos quais destacamos a ocorrência de microestruturas granulares com variados aspectos: ligadas a restos vegetais e produzidas por microartrópodes (Nunes et al., 2000) e enriquecidas com matéria orgânica ou caulinita associadas às térmitas (Graminha e Melfi, 2001; Schaefer, 2001; Sarcinelli et al., 2009). O transporte de agregados de biotita e caulinita do horizonte C para as camadas mais superficiais também podem ser atribuído às térmitas (Sarcinelli et al., 2009). Outra contribuição importante foi a formação de bioporos com variados diâmetros em razão da atuação dos anelídeos. Embora seja

notório que a bioturbação desempenhou papel importante em propriedades do solo, não acredita-se que as térmitas sejam os principais responsáveis pela ocorrência da microestrutura granular, conforme afirmado por Schaefer (2001) e Sarcinelli et al. (2009) em solos da Zona da Mata do estado de Minas Gerais. Acredita-se, baseados nas evidências micromorfológicas, que essa tenha uma gênese complexa (Vidal-Torrado, 1999; Graminha e Melfi, 2001), a qual evolui da seguinte maneira: i) o material fino e denso sofre fissuras através dos ciclos de umedecimento e secagem (processo estrutural); ii) ocorre uma agregação inicial pela interação de óxidos de Fe e caulinita (processo físico-químico); iii) os organismos aceleram o processo de fragmentação do material fino e também produzem estruturas granulares. Em consequência desses processos, teremos estruturas granulares de diversos tamanhos, formatos e cores no solo.

A ação antrópica possibilitou a diferenciação de alguns atributos dos solos de terraços. Os vários anos de uso agrícola possibilitaram a alteração de propriedades físicas (Carvalho Filho et al., 1999) e químicas desses solos. Com isso a camada superficial do solo (0-30 cm) se destaca com os maiores teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} e P mehlich-1 em consequência da prática de adubação. Assim, incrementou a fertilidade química dos solos, especialmente no perfil P3 (caráter eutrófico), e contribuiu para o aumento do teor de argila dispersa na camada superficial dos solos. Esses indicadores da ação do manejo agrícola mostraram que em condições naturais o processo de transporte vertical de argila não é intenso nos solos de terraço. Isso por que a fração argila fina, a mais suscetível à eluviação, ocorre em menor proporção; assim, as argilas dispersas nas camada superficial são depositadas no topo do horizonte Bi, promovem entupimento de poros, limitação da translocação e evitam a formação de um gradiente textural expressivo (Hopkins e Franzen, 2003; Quénard et al., 2011).

As tonalidades avermelhadas nos horizontes dos solos foram atribuídas ao intemperismo da biotita. Em ambientes bem drenados e sob condições de clima tropical úmido, o Fe^{2+} presente na biotita é oxidado, liberado da estrutura cristalina e precipitado na forma de óxidos de Fe. Entre esses minerais secundários, a goethita é formada em maior quantidade, inferência realizada pela presença dos picos 101 nas frações areia e silte nos difratogramas de raios-X das frações argila. Essa rota de transformação mineral indica que a taxa de liberação do Fe da biotita é baixa e não excede o produto de solubilização da ferridrita ($K_{ps} = 10^{-38}$), precursora da hematita (Schwertmann e Taylor, 1989). Além disso, o material pré-intemperizado depositado nos terraços são ricos em goethitas com elevada substituição de Fe^{3+} por Al^{3+} , conforme também descrito por outros autores (Pinto et al., 1972; Corrêa, 1984). O processo de rubificação surge em microsítios com maior degradação da biotita, onde a taxa de liberação do Fe é suficiente para proporcionar a formação da hematita, a qual mesmo em baixa quantidade, confere as cores vermelhas e brunadas. Esse caminho de formação da hematita foi relatado em outros solos derivados de rochas ricas em biotita (Rebertus et al., 1986) e condizente com local onde não existem condições favoráveis para a transformação goethita \rightarrow hematita e entrada de solução contendo Fe^{2+}

4.3. Transformação da biotita em caulinita

A biotita influenciou propriedades morfológicas, físicas, químicas e mineralógicas nos solos. Embora esse mineral tenha sofrido um pré-intemperismo em outras áreas, a sua alteração significativa foi no terraço. Nesse ambiente, o intemperismo intenso e a lixiviação possibilitaram condições favoráveis a transformação direta da biotita em caulinita na fração areia. Velde e Meunier (2009) relataram que isso ocorre em razão do Fe^{2+} da biotita ser oxidado em Fe^{3+} num

ambiente pobre em cátions hidratados (Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) que possam substituir o K^+ presente nas entrecamadas. Ou seja, esse processo não é compatível com solos pouco intemperizados como os Cambissolos das encostas. Trabalhos em diferentes regiões da superfície terrestre (Pinto et al., 1972; Rebertus et al., 1986) mencionaram a presença da caulinita pseudomorfo de biotita em solos oriundos de rochas cristalinas e com avançado grau de desenvolvimento pedogenético.

As caulinitas pseudomorfas de biotita são frágeis (Pinto et al., 1972; Rebertus et al., 1986). Isso reforça a tese de formação nos terraços, uma vez que o transporte fluvial poderia submetê-las a uma forte abrasão, resultando em sua fragmentação (Pinto et al., 1972). Esse mineral apresentou diferentes graus de alteração e capeamento de óxidos de Fe, isto é, sinalização de alteração in loco. Além disso, a sua abundância nas frações silte e argila deve-se ao intemperismo daquelas oriundas da fração areia, algo comprovado pela presença de Fe na estrutura de caulinitas encontradas no solo. Neste aspecto, o Fe^{2+} da biotita não foi totalmente oxidado, o que implicaria em sua saída da estrutura do mineral em razão do menor raio iônico do Fe^{3+} . Isso contribuiu, juntamente com as goethitas com elevada substituição isomórfica de Fe por Al, para os baixos valores da relação Fe_d/Fe_s .

Em algumas caulinitas encontramos a presença de K, possivelmente vinculado as regiões pouco alteradas da partícula (occlusão de biotita) (Lee et al., 1975; Melo et al., 2001). Esse elemento pode estar retido nos poros ditrigonais entre camadas tetraédricas adjacentes. A sua preservação nesse local é condicionada pelo surgimento de espaços octaédricos vazios pela saída de Fe^{2+} da biotita, a qual para assumir uma organização estrutural de mineral dioctaedral. Com isso o H da OH, que antes estava incidindo diretamente sobre o K do poro ditrigonal, tende a se direcionar para os espaços

octaédrais vazios. Essa alteração faz com que o K fique retido com mais energia nas entrecamadas da biotita e a sua liberação seja mais lenta.

As caulinitas pseudomorfo de biotitas possuem alto grau de desordem estrutural. Os valores dos índices de cristalinidade HB e R2 são condizentes com aqueles observados por outros autores em solos altamente intemperizados do Brasil (Melo et al., 2002a; Corrêa et al., 2008; Pacheco et al., 2018). Entre os diversos fatores que contribuíram para essa característica, o Fe estrutural foi considerado o principal (Singh e Gilkes, 1992; Melo et al., 2001; 2002a; Corrêa et al., 2008). Essa percepção foi baseada no decréscimo dos valores de HB e R2, juntamente com o aumento teor de Fe, nas caulinitas da fração silte para a argila.

O incremento de Fe nas caulinitas da fração argila pode ser atribuído as áreas de oclusão de biotita (Lee e Jackson, 1975; Melo et 2001) e a substituição isomórfica de Al^{3+} por Fe^{3+} nas camadas octaédricas (Melo et al., 2002a). Na estrutura cristalina, o Fe^{3+} oriundo da oxidação do Fe^{2+} estrutural promove a redução do tamanho da partícula, conforme demonstrado pelos valores de DMC_{001} , variável a qual apresentou correlação significativa negativa com os índices de cristalinidade (HB e R2). O estreito espaçamento interplanar d_{001} mostrou que as imperfeições na estrutura das caulinitas ocorrem predominantemente nos eixos “a” e “b”, tendo como consequência, alterações no pico 131, utilizado na determinação dos índices de cristalinidade HB e R2 (Lee e Jackson, 1975; Melo et al., 2002; Corrêa et al., 2008). Vale destacar que os teores de Fe nas caulinitas são próximos aos apresentados por Melo et al. (2002a) para aquelas das frações silte e argila de sedimentos do Grupo Barreiras.

As caulinitas dos solos se diferenciaram em propriedades físicas, tais como o tamanho das partículas, número de empilhamento na direção do plano “c” e a morfologia. A redução dos valores de DMC_{001} (silte → argila) demonstraram que as

caulinitas das frações areia e silte dos nossos solos não podem ser vinculadas a presença de agregados (caulinita + óxidos de Fe), possibilidade relatada por Melo et al., (2002b) em solos oriundos de sedimentos pré-intemperizados. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que as caulinitas pseudomorfo de biotita possuem morfologia semelhante aquelas descritas por outros autores (Pinto et al., 1972; Bauluz et al., 2008). A esfoliação de suas camadas promoveu variações o NMC, onde o avanço do intemperismo acarretou a redução do NMC. A morfologia predominantemente eudral hexagonal desse mineral remete a uma gênese in situ (Bauluz et al., 2008; Corrêa et al., 2008). A baixa frequência de caulinitas esféricas sugere que os sedimentos não eram ricos nesse tipo de mineral, uma vez que o maior grau de intemperismo promoveria o desgaste delas, conferindo, assim, esse tipo de morfologia.

5. CONCLUSÕES

Os solos de terraços são semelhantes em termos de propriedades morfológicas, físicas, químicas e mineralógicas. Os processos pedogenéticos de gleização, caulinitização, bioturbação e a rubificação podem explicar a pedogênese nos terraços estudados. A homogeneidade na composição dos sedimentos, a predominância do clima tropical úmido e a atuação da bioturbação possibilitaram moderada latossolização dos solos desse compartimento da paisagem dos Mares de Morros. A caulinita representa o principal componente desses solos e a sua origem é predominantemente a partir do intemperismo da biotita. Esse mineral secundário possui alta desordem estrutural devido a presença de Fe na composição química, seja ele herdado da biotita ou oriundo mecanismos pedogênicos (substituição isomórfica e neoformação). A depleção de Fe da biotita e caulinita possibilitou a ocorrência da rubificação em sedimentos goethíticos e contribuiu para a microestrutura granular (horizonte C). A argiluviação não é expressivo nos terraços pelo fato de se tratar de uma pedoformas plana e altamente intemperizadas. Portanto, a eventual presença de cerosidade em solos de terraços é condicionada pelo transporte vertical de argila em fluxo hidráulico turbulento e ciclos de umedecimento e secagem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ab'Sáber, A N. **Províncias geológicas e domínios morfoclimáticos no Brasil**. São Paulo: Geomorfologia; 1970.
- Ab'Sáber, A N. **Os domínios de natureza no Brasil: potencialidades paisagísticas**. 7. ed. São Paulo: Ateliê Editorial; 2012.
- Bauluz, B.; Mayayo, M.J.; Yuste, A.; González López, J.M. Genesis of kaolinite from Albian sedimentary deposits of the Iberian Range (NE Spain): analysis by XRD, SEM and TEM. **Clay Minerals**, 43:459-476. 2008.
- Bullock P, Federoff N, Jongerius A, Stoops G, Tursina T. **Handbook for Soil Thin Section Description**. Waine Research Publications, London. 1985.
- Carvalho E J M, Figueiredo M.S.; Da Costa, L.M. Comportamento físico-hídrico de um Podzólico Vermelho-Amarelo câmbico fase terraço sob diferentes sistemas de manejo. **Pesq. agropec. bras.** 1999; 34:257-265.
- Celarino, A.L.S.; Ladeira, F.S.B. How fast are soil-forming process in Quarternary sediments of a tropical flooplain? A case study in southeast Brazil. **Catena**, 156: 263 – 280.

- Corrêa, G.F. **Modelo de evolução e mineralogia da fração argila de solos do planalto de Viçosa, MG** [dissertação]. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa; 1984.
- Corrêa, M.M.; Ker, J.C.; Barrón, V.; Torrent, J.; Fontes, M.P.F.; Curi, N. Propriedades cristalográficas de caulinitas de solos do ambiente tabuleiros costeiros Amazônia e recôncavo baiano. **R. Bras. Ci. Solo**, 32:1857-1872, 2008.
- Costa, L.M. **Caracterização das propriedades físicas e químicas dos solos de terraços fluviais, na região de Viçosa, e sua interpretação para uso agrícola. Viçosa**, Universidade Federal de Viçosa, 1973. 55p. (Tese de Mestrado).
- Gee, G.W.; Bauder, J.W. **Particle-size analysis**. In: KLUTE, A., ed. Methods of soil analysis. Parte 1: Physical and mineralogical methods. Madison, Soil Science Society of America, 1986. p.383-412.
- Graminha, C.A.; Melfi, A.J. Contribuição dos cupins na formação de solos tropicais: estudo de perfis de alteração basalto-latossolo no estado de São Paulo. **Acta Geológica Leopoldensia**. 52/53: 385-390. 2001.
- Gunal, H.; Ransom, M.D. Clay illuviation and calcium carbonate accumulation along a precipitation gradient in Kansas. **Catena**, Amsterdam, 68: 59-69, 2006.
- Hopkins, D.G., Franzen, D.W., 2003. Argillic horizons in stratified drift: Luverne end moraine, eastern North Dakota. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 67, 1790–1796.
- Hughes, J.C & Brown, G. A crystallinity index for soil kaolinite and its relation to parent rock, climate and soil maturity. **J. Soil Sci.**, 30:557-563, 1979.
- Jackson, M.L. 1979. **Soil chemical analysis**. Advanced course. 2.ed. Dept. Soil Sci., Univ. of Wisconsin, Madison, WI, USA, Published by the author.
- Klug, H.P, Alexander, L.E. **X-ray diffracton procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons; 1974.

- Lee, S.Y.; Jackson, M.L.; Brown, J.L. Micaceous occlusions in kaolinite observed by Itramicrotomy and high resolution electron microscopy. **Clays Clay Miner.** 23:125-129, 1975.
- Liétard O. **Contribution a l'étude des propriétés physicochimiques, cristallographiques et morphologiques des kaolins** [thesis]. Nancy: University of Nancy; 1977.
- McKeague JA, Day JH. Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Can J Soil Sci.** 1966;46:13-22.
- Mehra O.P, Jackson ML. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clay Clay Miner.** 1958;7:317-27.
- Melo, V.F.; Singh, B.; Schaefer, C.E.G.R.; Novais, R.F.; Fontes, M.P.F. Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich Brazilian soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 65:1324-13333, 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. **R. Bras. Ci. Solo**, 26:53-64, 2002a.
- Melo, V.F.; Novais, R.F.; Schaefer, C.E.G.R.; Fontes, M.P.F.; Singh, B. Mineralogia das frações areia, silte e argila de sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz estado do Espírito Santo. **R. Bras. Ci. Solo**, 26: 29-41, 2002b.
- Murphy, C.P. **Thin section preparation of soils and sediments.** Berkhamsted, A.B. Academic Publishers, 149p., 1986.
- NAIME, U.J. **Caracterização de solos de terraços nas Zonas da Mata e Rio Doce, Minas Gerais. Viçosa**, Universidade Federal de Viçosa, 1988. 76p. (Tese de Mestrado).

- Nascimento, A.F.; Furquim, S.A.C.; Graham, R.C.; Raphael M. Beirigo, R.M.; Junior, J.C.O.; Couto, E.G.; Vida-Torrado. Pedogenesis in a Pleistocene fluvial system of the Northern Pantanal – Brazil. *Geoderma*, 2015; 255-256: 58-72.
- Noce, C.M.; Costa, A. G.; Piuzana, D.; Vieira, V.S.; Carvalho, C.M. Manhuaçu – **SF.23-X-B-III, escala 1:100.000: nota explicativa**. UFMG/CPRM, 2007.
- Nunes, W.A.G.A.; Ker, J.C.; Schaefer, C.E.G.R.; Fernandes Filho, E.I.; Gomes, F.H. Relação solo-paisagem-material de origem e gênese de alguns solos do domínio do “Mar de Morros”, Minas Gerais. **R. Bras. Ci. Solo**, 2001; 25: 341-354.
- Nunes, W.A.G.A; Schaefer, C.E.R.; Ker, J.C, Fernandes Filho, E.I. Caracterização micropedológica de alguns solos da Zona da Mata Mineira. **Rev Bras Cienc Solo**. 2000;24:103-15.
- Pacheco, A.A.; Ker, J.C.; Schaefer, C.E.G.R.; Fontes, M.P.F.; Andrade, F.V.; Martins, E.S.; Oliveira, F.S. Mineralogy, micromorphology and genesis of soil with varying drainage along a hillslope on granitic rocks of the atlantic forest biome, Brazil. **Rev. Bras. Cienc. Solo**. 2018; 42:e0170291
- Pinto, O.C.B.; Yahner, J.E.; Roth, C.B. Natureza e formação de caolinita em forma de pseudomorfa, em solos de Viçosa, Minas Gerais. *Experientiae*, 13:383-42, 1972.
- Quenard, L., Samouelian, A., Laroche, B., Cornu, S., 2011. Lessivage as a major process of soil formation: a revisitation of existing data. **Geoderma** 167-168, 135–147.
- Rebertus, R.A.; Weed, S.B.; Buol, S.W. Transformations of biotite to kaolinite during saprolite-soil weathering. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 50:810-819, 1986.
- Santos, A.C.; Pereira, M.G.; Anjos, L.H.C.; Bernini, T.A.; Cooper, M. Nummer, A.R.; Francelino, M.R.. Gênese e Classificação de Solos numa topossequência no

- ambiente de Mar de Morros do médio vale do Paraíba do Sul, RJ. **R. Bras. Ci.Solo**, 34:1297, 2010.
- 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. rev. ampl. Viçosa, MG: **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**; 2015.
- Santos, H.G.S... [et al.,]. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solo**, 5. ed., rev. e ampl., 2018.
- Sarcinelli, T.S.; Schaefer, C.E.G.R.; Lynch, L.S.; Arato, H.D.; Viana, J.H.; Albuquerque Filho, M.R.; Gonçalves, T.T. Chemical, physical and micromorphological properties of termite mounds and adjacent soil along a toposequence in Zona da Mata, Minas Gerais State, Brazil. **Catena**, 76:107-113, 2009.
- Schaefer, C.E.R. Brazilian Latosols and their B horizon microstructure as long-term biotic constructs. **Aust J Soil Res.** 2001; 39:909-26.
- Schwertmann, U.; Taylor, R.M. Iron Oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. **Minerals in soil environments**. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.379-438.
- Singh, B. & Gilkes, R.J. Properties of soil kaolinites from south-western Australia. **J. Soil Sci.**, 43:645-667, 1992.
- Teixeira, P. C.; Donagemma, G. K.; Fontana, A.; Teixeira, W.G. **Manual de métodos de análise de Solo**. 3 ed., Embrapa, 2017.
- Velde, B.; Meunier, A. **The origin of clay minerals in soil and weathered rocks**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p.466, 2008.

ANEXO A

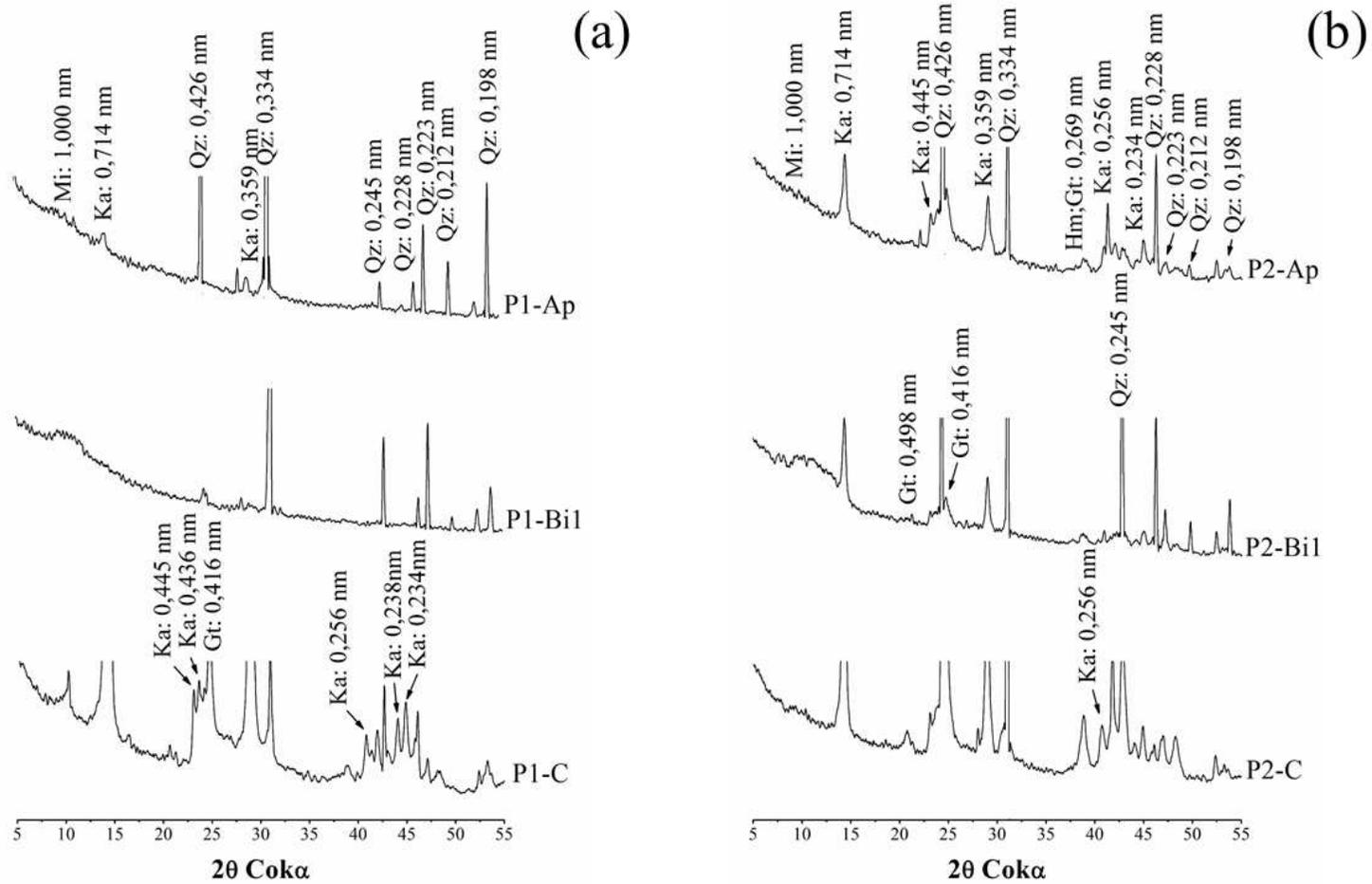


Figura 3a. DRX da fração areia dos perfis de solos estudados: P1 (a) e P2 (b). Minerais identificados: Mi = biotita, Ka = caulinita, Qz = quartzo e Gt = goethita.

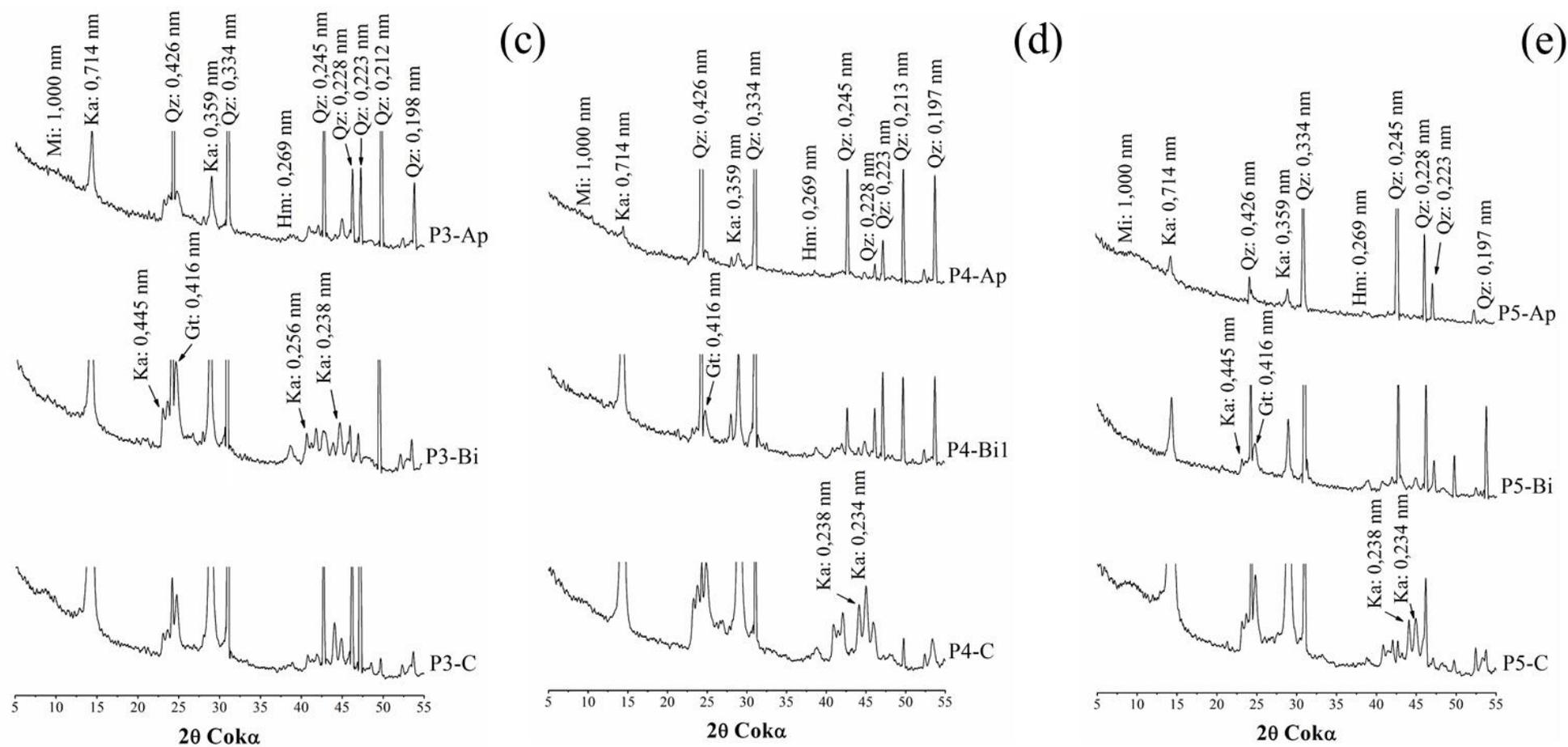


Figura 3b. DRX da fração areia dos perfis de solos estudados: P3 (c), P4 (d) e P5 (e). Mi = biotita, Ka = caulinita, Qz = quartzo e Gt = goethita.

ANEXO B

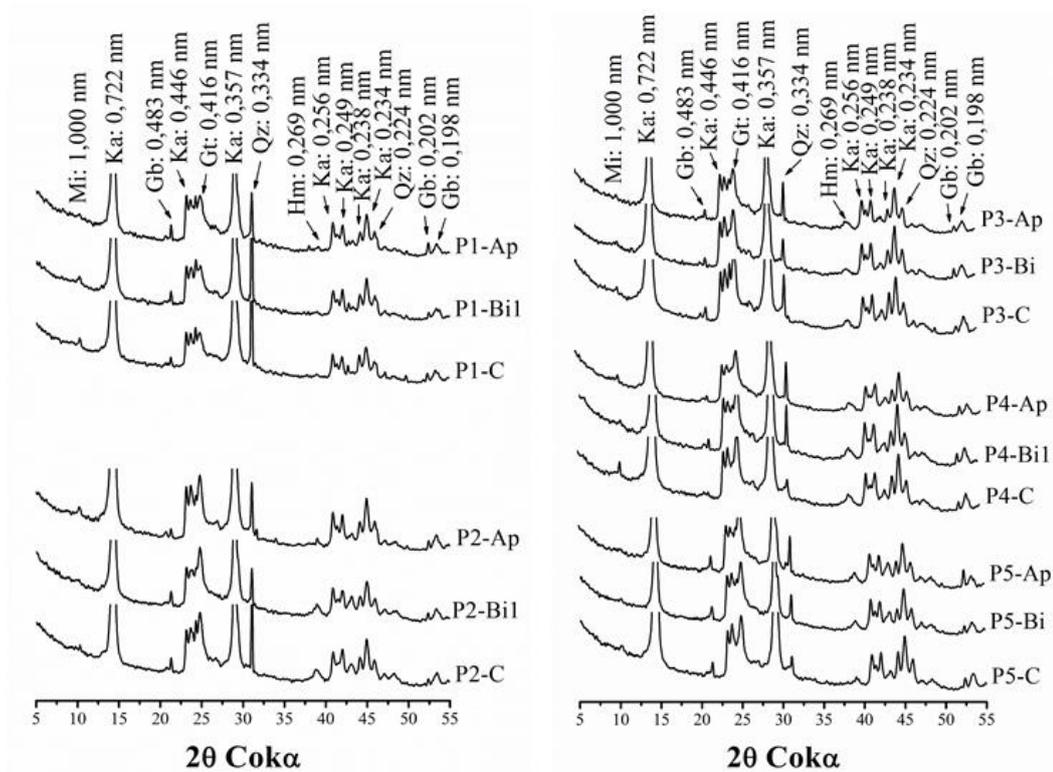


Figura 4. DRX da fração silte dos perfis de solos estudados. Minerais identificados:

Mi = Mica; Ka = caulinita, Qz = quartzo, Gb = gibbsita, Gt = goethita e Hm = hematita.

ANEXO C

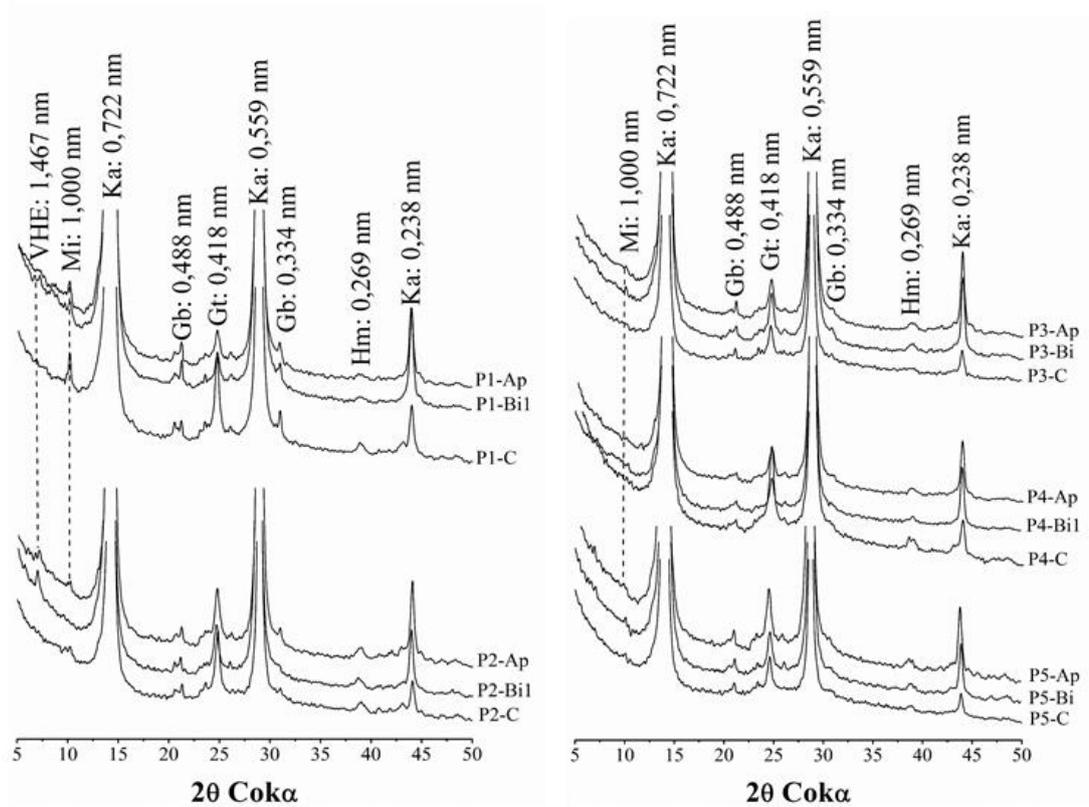


Figura 5. DRX da fração argila dos perfis de solos Minerais identificados: VHC = vermiculita com Al-hidroxi entrecamadas; Mi = Mica, Ka = caulinita, Gb = gibbsita e Gt = goethita, Hm = hematita.

ANEXO D

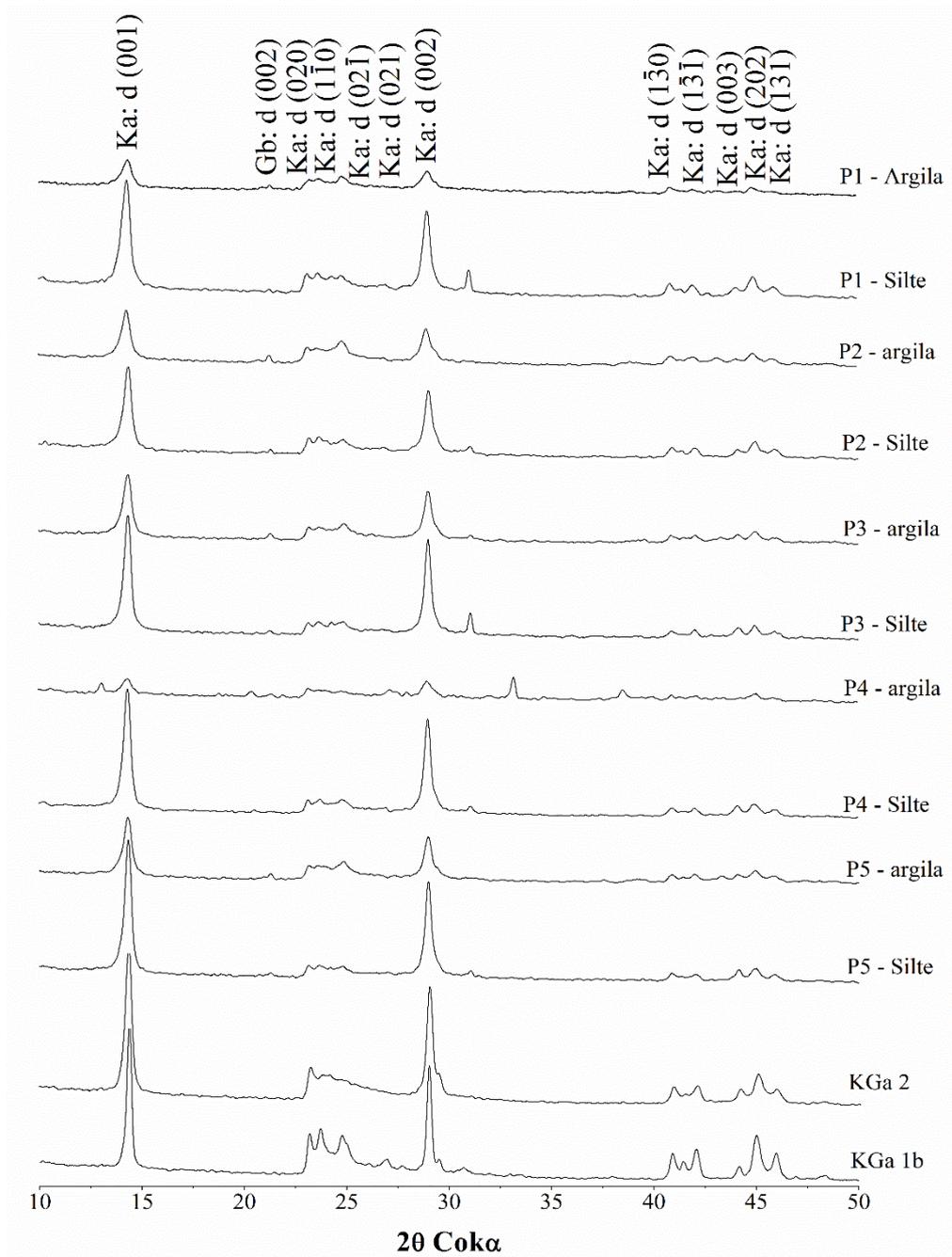


Figura 7. DRX das frações argila e silte de horizontes Bi após tratamento com ditionito-citrato-bicarbonadot-Na (amostras em pó). KGa 2 e KGa 1b são amostras de caulinita com alta e baixa grau de desordem estrutural, respectivamente. Mineral identificado: Ka = caulinita.

ANEXO E

Tabela 6. Descrição micromorfológica.

Soil	Hor.	Microestrutura/Pedalidade	Fundo Matricial				Pedofeições
			Material grosso	Material Fino	Poros	Distribuição Relativa	
A	Gr e Bls sub;	moderada e fraca pedalidade, respectivamente, parcialmente acomodados.	Pobrementemente selecionado;	Bruno amarelado (LT) e	Cavidades, câmaras e	Porfírica (simples)	Preenchimentos solto contínuo com agregados e grãos de Qz de diferentes tamanhos; cor semelhante a matriz adjacente, raros.
			Qz, raízes, carvão, Fd e Mi.	Amarelo brunado (LI); límpido e isótico; Fábrica-b: salpicada granida, granoestriada e poroestriada.	canais.		
B1	Bls sub, fraca pedalidade e parcialmente acomodados.		Pobrementemente selecionado;	Amarelo (LT e LI), límpido e isótico; Fábrica-b: salpicada granida, salpicada mosaico, granoestriada e poroestriada.	Cavidades, câmaras e	Porfírica (simples)	Nód. Fe típicos, com halos, ocasionais, vermelho-escuro (LT e LI), esféricos, bordas lisas e rugosas, e moderadamente opacos.
			Qz, Mi, Nód. Fe, Fd e raízes.		canais.		Preenchimentos solto contínuo com agregados e grãos de Qz de diferentes tamanhos; cor semelhante a matriz adjacente, raros.
P1							
B2	Bls sub, fraca pedalidade, parcialmente acomodados.		Pobrementemente selecionado;	Amarelo (LT e LI), límpido e isótico; Fábrica-b: salpicada granida, salpicada mosaico, granoestriada e poroestriada.	Cavidades, câmaras e	Porfírica (simples)	Nód. Fe típicos, ocasionais, vermelho-escuro (LT e LI), esféricos, bordas lisas e rugosas, e moderadamente opacos.
			Qz, Mi, Nód. Fe, Fd e raízes.		canais.		Preenchimentos com agregados e grãos de Qz de diferentes tamanhos, raízes; cor semelhante a matriz adjacente, raros.
C	Complexa (Bls sub + vesicular), fraca pedalidade e parcialmente acomodados.		Bem selecionado;	Mosqueamento (LT) e amarelo avermelhado (LI); límpido e isótico; Fábrica-b: salpicada granida.	Cavidades, vesículas, câmaras, canais e fissuras.	Porfírica (aberta)	Hiporrevestimentos de cor vermelho-amarelo associados à canais, cavidades e vesículas. Composição ferruginosa, contraste com a matriz adjacente, e raros.
			Qz e Mi.				

Gr = granular; Bls sub = blocos subangulares; Bls ang. = blocos angulares. Qz = quartzo; Fd = feldspatos; Mi = micas.

Tabela 6. Descrição micromorfológica (Continuação).

Soil	Hor.	Microestrutura/Pedalidade	Fundo Matricial				Pedofeições
			Material grosso	Material Fino	Poros	Distribuição Relativa	
P2	A	Bls sub; moderada pedalidade, parcialmente acomodados.	Pobrementemente selecionado; Qz, Nód. Fe/Mn, raízes e carvão.	Bruno (LT) e bruno-amarelado (LI), límpido e isótico; Fábrica-b: indiferenciadas.	Cavidades, canais, câmaras e fissuras.	Porfírica (duplo)	Excrementos bem preservados em câmaras elípticas e raros. Preenchimentos solto contínuo de microagregados e grãos de Qz de com diferentes tamanhos; cor semelhante à matriz adjacente, raros.
	B1	Prs, moderada pedalidade e parcialmente acomodados.	Pobrementemente selecionado; Qz e Mi.	Bruno (LT) e bruno-amarelado (LI), límpido e isótico; Fábrica-b: salpicada granida, mosaico e estriada cruzada.	Cavidades, canais, câmaras e fissuras.	Porfírica (duplo)	Revestimentos, pequenos e pouco espessos, típicos de argila pura, orientação fraca, extinção difusa e raros. Preenchimentos denso e completo de argila pura, orientação fraca, extinção difusa e raros.
	B2	Bls ang e sub, moderada e forte pedalidade, respectivamente, e parcialmente acomodados.	Moderadamente selecionado; Qz, Mi e Nód. Fe/Mn.	Bruno (LT) e bruno-amarelado (LI), límpido e isótico; Fábrica-b: salpicada granida.	Cavidades, canais, câmaras e fissuras.	Porfírica (aberta)	Nód. de Fe/Mn, raros. Revestimentos de argila, pequenos e pouco espessos, orientação fraca, extinção difusa e raros.

Gr = granular; Bls sub = blocos subangulares; Bls ang. = blocos angulares; Prs = prismática; Qz = quartzo; Fd = feldspatos; Mi = micas.

Tabela 6. Descrição micromorfológica (Continuação).

Soil	Hor.	Microestrutura/Pedalidade	Fundo Matricial				Pedofeições
			Material grosso	Material Fino	Poros	Distribuição Relativa	
A		Bls sub; fraca pedalidade e parcialmente acomodados.	Moderadamente selecionado; Qz, carvão, Mi e raízes.	Bruno (LT) e bruno-amarelado (LI), límpido e isótico; Fábrica-b: salpicada granida e mosaico.	Cavidades, canais e câmaras.	Porfírica (duplo)	Preenchimentos, raros, solto descontínuo de microagregados granulares e em Bls, em cavidades e câmaras, associados a fragmentos de raízes.
B1		Bls sub; fraca pedalidade e parcialmente acomodados.	Moderadamente selecionado; Qz, nód. Fe, Mi, Fd e carvão.	Bruno (LT) e bruno-amarelado (LI), límpido e isótico; Fábrica-b: salpicada granida, mosaico, poroestriada e granoestriada.	Cavidades, fissuras, canais e câmaras.	Porfírica (duplo)	Revestimentos de argila, raros, típicos, orientação fraca, extinção difusa, presentes em canais.
P4	B2	Bls (sub e ang.) e microgranular; moderada pedalidade e não acomodados.	Moderadamente selecionado; Qz, Mi, Fd e carvão.	Bruno (LT) e amarelo-avermelhado (LI), límpido e isótico; Fábrica-b: indiferenciada	Empacotamento composto: cavidades e canais.	Enaúlica	Preenchimentos soltos descontínuo de microagregados em cavidades elípticas e raros.
C		Maciça com partes que se desfaz em microgranular de fraca pedalidade.	Moderadamente selecionado; Qz, Mi e Fd.	Vermelho-amarelado (LT) e amarelo-avermelhado (LI), manchado e isótico. Fábrica-b: indiferenciada	Canais, cavidades, câmaras e fissuras.	Porfírica (duplo)	Preenchimentos soltos descontínuo em canais e cavidades, raros.

Gr = granular; Bls sub = blocos subangulares; Bls ang. = blocos angulares; Prs = prismática; Qz = quartzo; Fd = feldspatos; Mi = micas.

Tabela 6. Descrição micromorfológica (Continuação).

Soil	Hor.	Microestrutura/Pedalidade	Fundo Matricial				Pedofeições
			Material grosso	Material Fino	Poros	Distribuição Relativa	
P5	A	Bls sub; moderada pedalidade, parcialmente acomodados.	Pobrememente selecionado; Qz e carvão.	Bruno (LT) e bruno-amarelado (LI), límpido e isótico; Fábrica-b: indiferenciadas.	Cavidades, canais e câmaras.	Porfírica (duplo)	Excrementos com halos de degradação e cor semelhante a matriz adjacente, raros. Preenchimentos solto descontínuo de microagregados de atividade biológica e fragmentos de tecido vegetal, raros.
	B	Bls sub; moderada pedalidade, parcialmente acomodados.	Pobrememente selecionado; Qz, nód. Fe e carvão.	Bruno (LT) e bruno-avermelhado (LI), límpido e isótico; Fábrica-b: salpicada granida, mosaico, poroestriada e granoestriada. (Muitas Fábrica-b).	Cavidades, canais e câmaras.	Porfírica (aberta)	Excrementos com halos de degradação e cor semelhante a matriz adjacente, raros. Preenchimentos solto descontínuo de microagregados de atividade biológica e fragmentos de tecido vegetal, raros.
	C	Complexa (granular + Bls), fraca pedalidade e vesicular.	Moderadamente selecionado; Qz e Mi.	Amarelo e amarelo-avermelhado (LT), amarelo (LI); límpido e isótico; Fábrica-b: salpicada granida.	Cavidades, fissuras, vesículas e canais.	Porfírica (aberta)	Na parte maciça, encontramos revestimentos de argila amarela, orientação moderada, extinção difusa, raros. Híporrevestimentos vermelhos e vermelho-amarelado, associados a canais, cavidades e vesículas. Composição ferruginosas, contrastante com a matriz adjacente, raros.

Gr = granular; Bls sub = blocos subangulares; Bls ang. = blocos angulares; Prs = prismática; Qz = quartzo; Fd = feldspatos; Mi = micas.