

DANILO DE LIMA CAMÊLO

**MINERALOGIA, SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA E TEORES DE
FÓSFORO E DE ELEMENTOS TRAÇO EM LATOSSOLOS FÉRRICOS E
PERFÉRRICOS DE MINAS GERAIS**

Dissertação 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 Magister Scientiae.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2013

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

C181m
2013

Camêlo, Danilo de Lima, 1986-

Mineralogia, suscetibilidade magnética e teores de fósforo e de elementos traço em latossolos férricos e periféricos de Minas Gerais / Danilo de Lima Camêlo – Viçosa, MG, 2013. xii, 108f. : il. ; 29cm.

Orientador: João Carlos Ker

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa. Inclui bibliografia.

1. Solos - Teor de ferro. 2. Latossolos. 3. Solos - Teor de fósforo. 4. Solos - Teor de elementos traços. 5. Magnetita. 6. Terro. 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

DANILO DE LIMA CAMÊLO

**MINERALOGIA, SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA E TEORES DE
FÓSFORO E DE ELEMENTOS TRAÇO EM LATOSSOLOS FÉRRICOS E
PERFÉRRICOS DE MINAS GERAIS**

Dissertação 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 Magister Scientiae.

APROVADA: 8 de fevereiro de 2013

Maurício Paulo Ferreira Fontes
(Coorientador)

Raphael Bragança Alves Fernandes

Felipe Vaz Andrade

João Carlos Ker
(Orientador)

*Não perca tempo falando com nenhum insensato, porque ele vai desprezar suas palavras sábias.
Discipline sua mente e preste atenção aos conselhos da experiência.*

Provérbios 23, 9.12

*A Deus, pela força espiritual e intelectual;
Aos meus pais, Eliana e Melquisedeque;
À minha noiva Rhuanna;
À minha irmã Danúbia;
E aos sobrinhos Maria Betânia e Nicolás.*

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela minha existência, saúde e proteção.

À minha família, em especial aos meus pais, pelo apoio, amor e incentivo. A minha noiva Rhuanna pela compreensão nos dias difíceis, pelo carinho incondicional, pelo apoio e incentivo constante e pela oportunidade de compartilharmos momentos importantes de nossas vidas juntos.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Solos, pela oportunidade de realização deste curso.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado e pela oportunidade de aprender junto a excelentes pesquisadores de diferentes áreas de estudo.

Ao professor João Ker, pela orientação, ensinamentos inestimáveis, apoio, amizade e confiança.

Ao professor Marcelo Metri, pelos conselhos, orientação, amizade e constante disponibilidade, que contribuíram ainda mais para a construção de meu conhecimento.

Ao professor Maurício Fontes pela paciência, orientação, amizade, ensinamentos e valiosas contribuições.

Ao professor Liovando Costa pela amizade, ensinamentos e apoio.

Aos professores Roberto Novais e Raphael Fernandes, pela valiosa contribuição e pela referência didática.

Ao Professor Victor Oliveira da UFRPE-UAG, pelos conselhos e amizade de longa data.

Ao professor Antônio Costa da UEM, pela realização das análises de suscetibilidade magnética dos solos.

Aos técnicos José Francisco (Chico), Fernando, Geraldo, Cláudio, Carlos Fonseca, Carlinhos, Edimaldo e Mário pelo auxílio na realização das análises.

Ao grande Vinício pelo convívio, apoio e auxílio na realização das análises.

Aos amigos Thamyres, Anderson, Luiz Felipe, Odirley, Jefferson, Lucíola, Diogo, Wedisson, Nicolás, Jailson, Guilherme, Marrone, Renato e Mateus pelo convívio.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desta dissertação.

BIOGRAFIA

DANILO DE LIMA CAMÊLO, filho de Melquisedeque de França Camêlo Filho e Eliana Correia de Lima Camêlo, nasceu em 24 de julho de 1986 em Vitória de Santo Antão, Pernambuco.

Em 2006 iniciou o curso de Engenharia Agrônômica na Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica de Garanhuns (UFRPE-UAG), vindo a graduar-se em Janeiro de 2011. Em março do mesmo ano, ingressou no Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Universidade Federal de Viçosa (UFV), defendendo sua dissertação em fevereiro de 2013.

SUMÁRIO

RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
INTRODUÇÃO GERAL	1
CAPÍTULO 1	
1. REFERENCIAL TEÓRICO	3
1.1. Latossolos: aspectos gerais.....	3
1.2. Óxidos de ferro e magnetização.....	4
1.3. Elementos traço.....	6
1.4. Adsorção e dessorção de fósforo.....	7
2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	10
CAPÍTULO 2 - Caracterização físico-química e relações entre suscetibilidade magnética e teor de elementos traço em Latossolos férricos e perférricos de Minas Gerais	
RESUMO	14
ABSTRACT	16
1. INTRODUÇÃO	17
2. MATERIAL E MÉTODOS	19
2.1. Descrição dos locais de coleta das amostras de solo.....	19
2.2. Análises físicas e químicas de rotina.....	21
2.3. Outras análises químicas.....	21

2.3.1.	Ataque sulfúrico.....	21
2.3.2.	Ataque total.....	21
2.3.3.	Dissolução seletiva de óxidos de ferro.....	22
2.4.	Análises mineralógicas.....	22
2.4.1.	Identificação dos componentes das frações do solo.....	22
2.4.2.	Suscetibilidade magnética.....	22
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
3.1.	Características físicas de rotina.....	24
3.2.	Características químicas de rotina.....	27
3.3.	Digestão sulfúrica.....	31
3.4.	Extração de Fe e Al por ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) e oxalato de amônio.....	36
3.5.	Composição mineralógica das frações do solo.....	39
3.6.	Suscetibilidade magnética.....	45
3.7.	Análise química total.....	51
4.	CONCLUSÕES.....	62
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64
CAPÍTULO 3 - Óxidos de ferro e teores de P recuperados com Mehlich-1 e resina de troca iônica mista em Latossolos férricos e perférricos de Minas Gerais		
	RESUMO.....	73
	ABSTRACT.....	75
1.	INTRODUÇÃO.....	76
2.	MATERIAL E MÉTODOS.....	78
2.1.	Seleção dos solos.....	78
2.2.	Análises químicas.....	79
2.2.1.	Extração de fósforo.....	79
2.2.2.	Extrações com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) e oxalato de amônio.....	80
2.2.3.	Ataque total.....	80
2.3.	Análises mineralógicas.....	80
2.3.1.	Difratometria de raios X.....	80

2.3.2.	Estimativa dos constituintes mineralógicos da fração argila	80
2.3.3.	Área superficial específica da hematita (ASE_{Hm}) e goethita (ASE_{Gt}).....	81
2.3.4.	Substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} na hematita (SI_{Hm}) e goethita (SI_{Gt}).....	81
2.3.5.	Relação hematita/(hematita+goethita).....	81
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	83
3.1.	Mineralogia da fração argila.....	83
3.2.	Propriedades cristalográficas da hematita e goethita.....	85
3.3.	Digestão triácida (ataque total).....	91
3.4.	Extrações de fósforo por Mehlich-1 e resina de troca iônica e seus efeitos no conteúdo de Fe e Al extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) e oxalato de amônio.....	94
4.	CONCLUSÕES.....	101
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102

RESUMO

CAMÊLO, Danilo de Lima, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2013. **Mineralogia, suscetibilidade magnética e teores de fósforo e de elementos traço em Latossolos férricos e perférricos de Minas Gerais.** Orientador: João Carlos Ker. Coorientadores: Maurício Paulo Ferreira Fontes, Marcelo Metri Corrêa e Liovando Marciano da Costa.

Com o objetivo de quantificar a suscetibilidade magnética e os teores totais de elementos traço tanto na TFSA, como nas frações areia silte e argila, e avaliar a dessorção de P, pelos extratores Mehlich-1 e resina de troca iônica mista, foram coletados amostras de horizontes B de Latossolos Vermelhos férricos e perférricos desenvolvidos a partir de diferentes materiais de origem de Minas Gerais. As amostras foram caracterizadas física, química e mineralogicamente, com prioridade para as análises de suscetibilidade magnética e as extrações sequenciais com os extratores Mehlich-1 e resina de troca iônica mista. Os principais resultados foram: a) o valor 8 para a relação molar Fe_2O_3/TiO_2 , obtida a partir dos resultados da digestão sulfúrica, pode ser utilizado como limite para distinção de Latossolos Vermelhos desenvolvidos de itabirito daqueles derivados de tufito, basalto, diabásio, gabro e anfibólito; b) a constituição mineralógica da fração argila das amostras dos solos estudados é composta basicamente por caulinita, gibbsita, anatásio, goethita, hematita e maghemita; c) o coeficiente de correlação positiva a 1 % de significância ($r = 0,94^{**}$) encontrado entre os valores de suscetibilidade magnética das frações areia e argila indicam que a maghemita nos solos estudados é formada a partir da oxidação da magnetita e o mesmo ocorre para suas formas titano-estruturais; d) os teores de Fe_2O_3 obtidos pelo ataque

sulfúrico apresentaram correlação positiva a 1 % de probabilidade com os valores de suscetibilidade magnética, refletindo a importância do material de origem na manifestação das propriedades magnéticas dos solos estudados; e) os teores de Fe_2O_3 obtidos pela digestão sulfúrica e os valores de suscetibilidade magnética apresentaram tendências de correlação com o conteúdo de elementos traço, no entanto, não podem ser generalizadas para todos os materiais de origem; f) a substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} na estrutura da goethita foi superior à da hematita; g) a hematita apresentou morfologia predominantemente placóide em todos Latossolos Vermelhos e menor valor da área superficial específica em comparação a goethita, refletindo os maiores valores da dimensão média do cristal para a hematita; h) os coeficientes de correlação significativos e positivos observados entre os teores de Ca total e de P extraídos por Mehlich-1 ($r = 0,96^{**}$) e por resina de troca iônica mista ($r = 0,97^{**}$), confirmam a presença marcante de P-Ca em Latossolos Vermelhos desenvolvidos de tufito na região do Alto Paranaíba; e i) uma única extração com o extrator Mehlich-1 ou resina de troca iônica mista, não é suficiente para estimar o fator quantidade de P tanto em solos jovens quanto aqueles altamente intemperizados, pois extrações sucessivas com o mesmo extrator continuam retirando fósforo do solo.

ABSTRACT

CAMÊLO, Danilo de Lima, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, february, 2013. **Mineralogy, magnetic susceptibility and phosphorus and trace elements contents in ferric and hyper-ferric Oxisols of Minas Gerais.** Adviser: João Carlos Ker. Co-advisers: Maurício Paulo Ferreira Fontes, Marcelo Metri Corrêa and Liovando Marciano da Costa.

Aiming to quantify the magnetic susceptibility and the total contents of trace elements both in the TFSA, as in sand, silt and clay fractions, and evaluate the desorption of P by Mehlich-1 and mixed ion exchange resin samples were collected B horizons of ferric and hyper-ferric Red Oxisols developed from different parent materials of Minas Gerais. The samples were characterized physically, chemically and mineralogically, with priority to the analysis of magnetic susceptibility and sequential extractions with Mehlich-1 and mixed ion exchange resin. The main results were: a) the value 8 to the molar ratio $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, obtained from the results of digestion sulfur, can be used as a threshold for distinction of Red Oxisols developed itabirite those from tuffite, basalt, diabase, gabbro and amphibolites; b) the constitution mineralogical clay fraction of the soil samples studied is composed by kaolinite, gibbsite, anatase, goethite, hematite and maghemite; c) the correlation coefficient positive at 1 % significance level ($r = 0.94^{**}$) found between the values of magnetic susceptibility of sand and clay fractions indicate that maghemite in the soils is formed from the oxidation of magnetite and the same goes for their titano-structural forms; d) the contents of Fe_2O_3 obtained by sulfuric attack presented positive correlation at 1 % probability to the values of magnetic susceptibility, reflecting the importance of the parent material in the manifestation of the magnetic properties of soils; e) the contents of Fe_2O_3 obtained by sulfuric digestion and magnetic

susceptibility values exhibited trends of correlation the content of trace elements, however, cannot be generalized for all parent materials; f) the isomorphous substitution of Fe^{3+} by Al^{3+} in the structure of the goethite was higher to hematite; g) the hematite showed morphology predominantly placoid in all Red Oxisols and lower value of specific surface area compared to goethite, reflecting the higher values of the crystal medium dimension to hematite; h) the correlation coefficients significant and positive observed between the Ca total levels and of P extracted by Mehlich-1 ($r = 0.96^{**}$) and mixed ion exchange resin ($r = 0.97^{**}$), confirm the strong presence of P-Ca in Red Oxisols developed tuffite in Alto Paranaíba region; and i) a single extraction with the Mehlich-1 or mixed ion exchange resin extractor, is not sufficient to estimate the amount factor of P both young soils and those highly weathered, for successive extractions with the same extractant continue removing phosphorus from soil.

1. INTRODUÇÃO GERAL

A ordem dos Latossolos ocupa pouco mais de 50 % da superfície do Estado de Minas Gerais. Entre os Latossolos destacam-se aqueles desenvolvidos de basalto (Triângulo Mineiro), tufito (Alto Paranaíba) e itabirito (Quadrilátero Ferrífero), por serem férricos ou perférricos e, ainda, apresentarem elevada magnetização, embora que com diferenças mesmo entre solos desenvolvidos de um mesmo material de origem. Estes solos são normalmente distróficos e ácidos e apesar da maioria destes ter a mesma classificação até o quarto nível categórico do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos – SiBCS, apresentam particularidades físico-químicas diferenciadas que podem refletir no manejo, no seu sentido amplo, ou em questões ambientais. Destacam-se: os teores de P total ou extraídos por digestão sulfúrica, de alguns elementos traços, e de titânio.

Dados analíticos de alguns perfis têm revelado teores mais elevados de P_2O_5 nos Latossolos Vermelhos desenvolvidos de tufito, em relação aos demais. Esta pode ser uma das razões das altas produtividades de culturas como o milho em municípios do Alto Paranaíba, antes da tecnologia avançada chegar à região, aproveitando os chapadões. Embora em proporções menores do que as observadas nos solos anteriores, o mesmo pode-se dizer daqueles Latossolos Vermelhos férricos de basalto no Triângulo Mineiro, onde os teores de P_2O_5 provenientes da digestão sulfúrica também são relativamente elevados, o que não acontece com os Latossolos Vermelhos perférricos de itabirito.

Teste preliminar com amostras de horizonte Bw de um Latossolo Vermelho férrico derivado de basalto (Uberlândia) e outro perférrico desenvolvido de tufito (Patos

de Minas) mostrou recuperação de P diferenciada com Mehlich-1 em várias extrações sucessivas, onde o segundo solo apresentava teores de P relativamente elevados ainda na vigésima extração. Este fato foi um dos motivos da realização da presente pesquisa, abrangendo maior número de solos, incluindo Latossolos Vermelhos de gabro, itabirito e anfibólito, recuperando o P também com resina de troca iônica mista.

Teste de campo (imã de mão) tem revelado nestes solos forte atração magnética, porém com variações tanto em solos de mesmo material de origem como entre os diferentes materiais (tufito, basalto, itabirito) o que aponta para a necessidade de se quantificar a suscetibilidade magnética tanto da TFSA, quanto de suas frações, correlacionando-a, com os teores de Fe_2O_3 , $Fe_2O_3 + TiO_2$ e elementos traço: Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn.

Assim, as seguintes hipóteses de trabalho foram formuladas: a) solos com magnetização expressiva apresentam maior quantidade de alguns elementos traço (Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn) e de Fe e Ti; b) a suscetibilidade magnética pode ser utilizada como indicador pedogenético para Latossolos Vermelhos ricos em ferro, bem como, critério distinção desses solos em níveis categóricos inferiores; c) Latossolos Vermelhos desenvolvidos de tufito apresentam teores mais elevados de P total e extraído pelos extratores Mehlich-1 e resina de troca iônica mista, sendo o P-Ca a forma predominantemente responsável pelo conteúdo de P destes solos.

Foi objetivo deste trabalho, quantificar a suscetibilidade magnética e os teores totais de elementos traço tanto na TFSA, como nas frações areia silte e argila, e avaliar a dessorção de P, pelos extratores Mehlich-1 e resina de troca iônica mista, de amostras de Latossolos Vermelhos férricos e perférricos desenvolvidos a partir de diferentes materiais de origem de Minas Gerais.

CAPÍTULO 1

1. REFERENCIAL TEÓRICO

1.1. Latossolos: aspectos gerais

O termo “Latosol”, ou Latossolo, como utilizado no Brasil, provém da palavra “laterite” que significa tijolo ou conotando material altamente intemperizado e “solum” indicando solo, ambas de origem latina, foi proposto pelo pedólogo americano Charles E. Kellog, em 1949 (Lemos, 1966; Cline, 1975; Ségalen, 1994) .

No conceito inicial de Latossolo, Kellog já fazia menção a solos cujas características eram fortemente relacionadas à intemperização e lixiviação intensas, responsáveis pela baixa atividade de argila, baixa capacidade de troca de cátions e baixas relações moleculares silício/alumínio (Ki) e silício/óxidos de ferro e alumínio (Kr).

Segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos – SiBCS (Embrapa, 2006), os Latossolos constituem uma Ordem de solos minerais, com horizonte diagnóstico B latossólico (Bw) imediatamente abaixo de qualquer um dos tipos de horizonte diagnóstico superficial, exceto o hístico.

São solos em avançado estágio de intemperização que pode ser inferido pelos teores baixos de silte, com relação silte/argila inferior a 0,7; baixa relação molecular $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ki), geralmente inferior a 2,2; baixa capacidade de troca de cátions, com

CTC corrigida pelo teor de argila menor que $17 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, e mineralogia da fração argila dominada principalmente por caulinita, gibbsita, goethita e hematita.

A ordem dos Latossolos é subdividida em quatro subordens, por critério de cor, que por sua vez reflete o óxido de ferro dominante: Latossolos Brunos; Amarelos; Vermelho-Amarelos e Vermelhos (Embrapa, 2006).

É expressiva a área de Latossolos Vermelhos férricos e perférricos no Brasil, com destaque àqueles desenvolvidos de basalto. Em Minas Gerais, além de basalto encontram-se também, aqueles desenvolvidos de tufito, itabirito e gabro que, além de hematíticos, apresentam também maghemita ou titanomaghemita na fração argila e quantidades expressivas de magnetita ou titanomagnetita, na fração areia, que são responsáveis pela forte magnetização desses solos (Resende et al., 1988; Ferreira et al., 1994; Ker, 1995; Fabris, et al., 1997a; Costa, 2003).

1.2. Óxidos de ferro e magnetização

O Fe é o quarto elemento em abundância na crosta terrestre. Encontra-se presente como Fe^{2+} em vários minerais primários constituintes de rochas, com destaque para os ferromagnesianos: olivina, piroxênios, anfibólios e biotita, dentre outros.

Durante intemperismo desses minerais, o Fe pode ser liberado tanto na forma divalente (Fe^{2+}) quanto trivalente (Fe^{3+}), em função da associação das reações de protólise e oxidação. A partir da reação de protólise, o Fe^{2+} é liberado e, rapidamente, oxidado a Fe^{3+} que é hidrolisado para formas secundárias de óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos mais estáveis às condições pedoambientais. Quando a oxidação ocorre dentro da estrutura do mineral, o desbalanço de carga provoca o enfraquecimento e colapso da estrutura, liberando o Fe^{3+} que também é hidrolisado para outras formas de óxidos mais estáveis às condições pedoambientais (Schwertmann & Taylor, 1989).

A goethita, responsável pela coloração amarela, é a forma de ferro mais comum em solos, seguida em ordem de importância, da hematita, que impinge a coloração vermelha aos solos (Schwertmann & Taylor, 1989; Cornell & Schwertmann, 1996; Kämpf & Curi, 2000; Fontes & Carvalho Jr., 2005).

A formação da hematita é estritamente dependente da taxa de liberação Fe^{2+} e, ou, Fe^{3+} no sistema, pelo intemperismo ou pela dissolução de óxidos de ferro já existentes. O Fe^{2+} , é oxidado a Fe^{3+} , que precipita como ferridrita ($\text{Fe}_3\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ou

goethita, se sua concentração for suficiente para exceder o produto de solubilidade da ferridrita ($K_{ps} 10^{-38}$), ou o da goethita ($K_{ps} 10^{-42}$) (Schwertmann & Taylor, 1989).

A hematita é formada a partir de uma combinação de processos de desidratação e rearranjo interno de agregados individuais do precursor, ferridrita, em que as reações ocorrem preferencialmente no estado sólido, devido à semelhança cristalográfico-estrutural entre ferridrita e hematita (Cornell & Schwertmann, 1996).

Em condições de alta temperatura, baixa umidade e menor conteúdo de matéria orgânica, o ferro liberado pelo intemperismo, não é complexado, mas precipitado como ferridrita, precursor da hematita. Além disso, a alta temperatura acelera a etapa de desidratação da ferridrita. De maneira inversa, sob baixa temperatura e alta atividade de água, a formação de hematita é suprimida, em favor da goethita, uma vez que o acúmulo de compostos orgânicos impede a formação de ferridrita. Nessas condições, mesmo sendo formada, a ferridrita tem sua desidratação retardada pela baixa temperatura, o que favorece sua transformação em goethita, via processo de dissolução-precipitação (Schwertmann & Taylor, 1989; Kämpf & Curi, 2000).

A magnetita (Fe_3O_4) e a maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$) são os principais óxidos de ferro magnéticos de ocorrência em solos, sendo chamados de minerais ferrimagnéticos (Mullins, 1977; Resende et al., 1988; Ker, 1995; Fabris et al., 1997a; Fontes et al., 2000). São encontrados em solos desenvolvidos de vários materiais de origem, mas destacadamente, aqueles oriundos de rochas máficas.

A magnetita é um mineral litogenético que durante o intemperismo, tende a acumular-se nas frações mais grosseiras dos solos de forma individualizada ou intercrescida de ilmenita (Resende et al., 1988; Costa et al., 1999). Este mineral contém Fe^{3+} e Fe^{2+} em sua estrutura cristalina, na qual o Fe^{3+} pode ser parcialmente substituído por Cr e V, e o Fe^{2+} por Ni, Co, Zn, Mn e, ainda, algum Mg e Ca. Por esta razão que se diz que a magnetita é uma das mais importantes fontes de elementos traço no solo (Nalovic & Segalen, 1973; Resende et al., 1988; Deer et al., 1992; Ker, 1995; Ferreira et al., 1994; Kämpf & Curi, 2000; Oliveira et al., 2000).

A maghemita, mineral secundário (pedogenético) comum em diferentes tipos de solos, especialmente nos tropicais e subtropicais (Schwertmann & Taylor, 1989), embora ocorra em pequenas quantidades nos solos, conferem a esses, alta suscetibilidade magnética. Segundo Costa et al. (1999), a maghemita pode contribuir com até 40 % do teor de óxidos de ferro em solos desenvolvidos a partir de rochas máficas.

Alguns mecanismos foram propostos para explicar a gênese da maghemita em solos: a) oxidação da magnetita ou titanomagnetita (Schwertmann & Taylor, 1989; Fontes & Weed, 1991); b) transformação a partir de outros óxidos de ferro pedogenéticos por aquecimento entre 300 e 425 °C na presença de compostos orgânicos, sendo a prática das queimadas a possível justificativa do aparecimento desse mineral nos horizontes superficiais dos solos (Schwertmann & Fechter, 1984); c) transformações pedogenéticas em condições hidromórficas, onde ocorreria localmente (Schwertmann & Taylor, 1997); d) transformação a partir de resíduo ferruginoso de rochas calcárias, onde se originaria via cristalização de formas de ferro mal cristalizadas (Coey et al., 1991; Moukarika et al., 1991 apud Ker, 1995); e) herdada da própria rocha como titanomaghemita ou Mg-maghemita (Fabris et al., 1995 e 1997b), discordando da teoria de ocorrência estritamente pedogenética (Schwertmann & Taylor, 1989).

1.3. Elementos traço

Estudos envolvendo a quantificação de elementos traço (termo atribuído a alguns metais e semimetais presentes em baixas concentrações em solos) têm despertado bastante interesse por pesquisadores, haja vista, a sua relação com o material de origem, tido como fonte primária desses elementos no solo (Mitchel, 1964; Krauskopf, 1972; Resende et al., 1988; Ferreira et al., 1994; Ker, 1995; Oliveira et al., 2000). Além do material de origem, os fatores pedogenéticos também apresentam papel importante na distribuição destes elementos, não obstante, a combinação desses dois fatores, explica melhor a distribuição dos elementos traço nos solos (Ker, 1995).

A afinidade geoquímica entre o ferro e elementos como cobalto, cobre, zinco e manganês, cromo e vanádio permitem que esses possam substituir o íon ferro na estrutura de vários óxidos de ferro (Krauskopf, 1972; Deer et al. 1992, Kämpf & Curi, 2000). Esta associação é confirmada em vários trabalhos brasileiros, principalmente para os elementos derivados de rochas máficas, tais como Cd, Cu, Zn, Ni, Co e Mo (Resende et al., 1988; Ferreira et al., 1994; Oliveira et al., 2000).

Os minerais magnéticos (magnetita e maghemita) do solo, presentes na fração argila e, ou, na fração areia, podem estar muito relacionados aos elementos traço (Resende et al., 1988; Ker, 1995; Ferreira et al., 1994; Oliveira et al., 2000). No entanto, Resende et al. (1988) enfatizam a baixa correlação entre os teores de elementos traço e suscetibilidade magnética de solo rico em ferro desenvolvido de itabirito

(Latossolo Vermelho perférrico), o que não acontece quando se correlacionam o conteúdo de elementos traço e de titânio. Os teores de elementos traço no itabirito não são proporcionais e não se correlacionam com os valores de magnetização, porém, deve-se ressaltar a existência de concentração razoável de Cd, Cr, Ni, Zn e Cu nas frações magnéticas desses solos (Oliveira et al., 2000; Costa, 2003).

Tal fato indica exceção à tendência mencionada anteriormente, o que parece confirmar que além da afinidade geoquímica entre o ferro e alguns elementos traço (Krauskopf, 1972; Deer et al. 1992, Kämpf & Curi, 2000), a riqueza do ambiente de sedimentação parece determinante nesta associação.

Contudo, em estudo de elementos traço em solos de rochas basálticas e tufíticas, Ferreira et al. (1994) constataram correlações positivas entre magnetização e teores totais de Fe, Cu, Mn, Ti, Zn e Co, com as maiores correlações entre Fe e Cu.

Diante do exposto, é aceitável admitir que variações nas concentrações de elementos traço, restritos no presente estudo aos elementos Cd, Pb, Cr, Ni, Zn, Mn, Co, Mo e Cu, possam ocorrer tanto entre classes de solos como entre uma mesma classe, em função dos diferentes materiais de origem.

1.4. Adsorção e dessorção de fósforo

O fósforo é o principal nutriente, depois do nitrogênio, que limita a produção agrícola nas principais regiões agrícolas do mundo. Os Latossolos, devido a sua mineralogia, reflexo do seu processo de formação, apresentam algumas características químicas indesejáveis, como alta acidez, baixa reserva de nutrientes, baixa capacidade de troca catiônica e principalmente alta capacidade de adsorção de ânions.

Referindo-se à elevada capacidade de adsorção aniônica, a adsorção de fosfato é considerada a mais importante, sendo, portanto, o fenômeno que mais contribui para a redução da eficiência das adubações fosfatadas em sistemas agrícolas. Em condições extremas de intemperismo, como acontece em alguns solos sob cerrado, o solo comporta-se como forte dreno de P. Solos como esses podem adsorver mais de 2 mg cm⁻³ de P (Ker, 1995), valor que equivale a 4.000 kg ha⁻¹ de P (9.200 kg ha⁻¹ de P₂O₅), na camada de 0-20 cm de profundidade.

Vários trabalhos têm indicado que os óxidos de ferro são os principais adsorventes de P dos solos. Curi et al. (1988) concluíram que o teor de Fe₂O₃ proveniente do ataque sulfúrico foi a variável que melhor explicou a adsorção de

fósforo em Latossolos brasileiros. Netto (1996) afirmou que a mineralogia da fração argila influenciou na adsorção de P nos solos estudados, sendo o índice Kr e o teor de óxidos, as variáveis que melhor explicaram o fenômeno. O mesmo autor ainda observou uma redução da adsorção de P em um Latossolo Ferrífero, devido à presença de hematita com formato em placa acentuado, o que diminui a exposição das faces não basais do mineral, mais ativas na adsorção de fósforo. Trabalhando com diversos Latossolos do Triângulo Mineiro, aí incluídos alguns derivados de basalto, Fontes & Weed (1996) encontraram que hematita, goethita, gibbsita e os óxidos amorfos de Al foram os principais minerais adsorventes de fósforo. Rolim Neto et al. (2004) enfatizaram a influência dos óxidos de ferro e alumínio (goethita e gibbsita) na adsorção de fósforo de solos da região do Alto Paranaíba, mas salientaram a possível influência do material de origem no comportamento dos atributos químicos, mineralógicos e na adsorção de P, como foi observado nos Cambissolos de tufito e outras rochas alcalino-ultramáficas.

No que diz respeito à dessorção de fosfato, Campello et al. (1994) utilizaram 15 extrações sucessivas com resina para recuperar todo o fósforo adicionado a Latossolos do cerrado e observaram que, de modo geral, a primeira extração recuperou, em média, cerca de 50% (valores entre 35 e 57 %) do total obtido ao longo de todas as extrações.

Ker (1995) estudando a dessorção de fósforo em Latossolos do Brasil observou que a natureza mineralógica da fração argila exerce papel decisivo na expressão da dessorção. O autor constatou que solos caulíníticos são mais favorecidos à dessorção de fósforo e, de maneira inversa, maior resistência à liberação de fósforo era observada para solos com maiores teores de goethita e gibbsita. Para este último mineral, Fernandes (2000) não verificou correlação com o seu teor e o percentual de P recuperado pelo método da resina aniônica, contrariando o observado por Ker (1995) que atribuiu a gibbsita (quantidade) relevante papel na restrição à dessorção apresentada pelos solos. Fernandes (2000) observou correlações inversas para goethita, hematita e superfície específica e, correlação direta com o teor de caulinita, no que se refere ao percentual de P dessorvido.

No entanto, o estudo de dessorção depende da utilização de métodos com características específicas que permitam a máxima eficiência no processo de extração do fósforo.

No Brasil, praticamente apenas dois métodos de extração de P são utilizados: o Mehlich-1, com maior utilização em todo o país, e a resina, utilizada nos Estados de São

Paulo e Paraná. A grande vantagem do Mehlich-1 é a simplicidade de extração, considerada por Raij et al. (2001) apenas operacional. Segundo os autores, o método da resina é um procedimento com embasamento teórico mais consistente e que permite a avaliação apenas do P lábil. A resina é um material sintético, orgânico, poroso, com grupamentos químicos de cargas positivas, que adsorvem os ânions H_2PO_4^- da solução aquosa em contato com o solo.

O Mehlich-1 é um extrator ácido que tem a vantagem de possibilitar extratos límpidos e facilidade de execução de análise devido à maior velocidade de decantação das suspensões com baixo pH, dispensando filtração, mas apresentando baixa extração de P em Latossolos com textura argilosa e com teores elevados de óxidos de Fe e Al (Silveira et al., 2006), devido a sua elevada sensibilidade ao fator capacidade dos solos.

2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CAMPELLO, M.R.; NOVAIS, R.F.; FERNANDEZ R., I.E.; FONTES, M.P.F.; BARROS, N.F. Avaliação da reversibilidade de fósforo não lábil para lábil em solos com diferentes características. R. Bras. Ci. Solo, 18:157-165, 1994.
- CLINE, M. Origin of the term Latosol. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 39:162, 1975.
- COEY, J.M.D.; FABRIS, J.D.; RESENDE, M. Fe Mössbauer studies of Oxisols. Hyperfine Interactions, 66:51-62, 1991.
- CORNELL, R.M. & SCHWERTMANN, U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses. Weinheim: VHC, 1996, 573p.
- 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 and Clay Miner., 47:466-473, 1999.
- COSTA, S.A.D. Caracterização química, física, mineralógica e classificação de solos ricos em ferro do Quadrilátero Ferrífero. Viçosa: UFV, 2003. 71p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2003.
- CURI, N.; CAMARGO, O.A.; GUEDES, G.A.A; SILVEIRA, J.V. Sorção de fósforo em materiais de Latossolos do Brasil Sudeste e Sul. In: Reunião de Classificação e Correlação de Solos e Interpretação de Aptidão Agrícola, 3, 1988, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, p.267-282, 1988. COEY, J.M.D.;

- FABRIS, J.D.; RESENDE, M. Fe Mössbauer studies of Oxisols. *Hyperfine Interactions*, 66:51-62, 1991.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. An introduction to the rock-forming minerals. 2.ed. Longman, London, 1992, 696p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306p.
- FABRIS, J.D.; COEY, J.M.D.; QINIAN Qi; MUSSEL, W.N. Characterization of Mg-rich maghemite from tuffite. *American Mineralogist*, 80:664-669, 1995.
- FABRIS, J.D.; JESUS FILHO, M.F.; MUSSEL, W.N. COEY, J.M.D.; GOULART, A.T. Iron-rich spinels from Brazilian soils. *Hyperfine Interactions*, 110:23-32, 1997a.
- FABRIS, J.D.; MUSSEL, W.N.; COEY, J.M.D.; JESUS FILHO, M.F.; GOULART, A.T. Mg-rich iron oxide spinels from tuffite. *Hyperfine Interactions*, 110:33-40, 1997b.
- FERREIRA, S.A.D.; SANTANA, D.P.; FABRIS, J.D.; CURI, N.; NUNES FILHO, E.; COEY, J.M.D. Relações entre magnetização, elementos traços e litologia de duas seqüências de solos do Estado de Minas Gerais. *R. Bras. Ci Solo*, 18:167-174, 1994.
- FERNANDES, R.B.A. Atributos mineralógicos, cor, adsorção e dessorção de fosfatos em Latossolos do Sudeste brasileiro. Viçosa: UFV, 2000. 265p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2000.
- FONTES, M.P.F. & CARVALHO JR., I.A. Color properties and mineralogical characteristics, evaluated by radiometry, of highly weathered tropical soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 69:1162-1172, 2005.
- FONTES, M.P.F; OLIVEIRA, T.S.; L.M. DA 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. Soc. Am. J.*, 55:1143-1149, 1991.

- FONTES, M.P.F. & WEED, S.B. Phosphate adsorption y clays from Brazilian Oxisoils: relationships whit specific surface area and mineralogy. *Geoderma*, 72:377-51, 1996.
- KÄMPF, N. & CURI, N. Óxidos de ferro: Indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H. & SCHAEFER, C.E.G.R., eds. *Tópicos em ciência do solo*. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1:107-138, 2000.
- 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.
- KRAUSKOPF, K.B. Geochemistry of micronutrients. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDSAY, W.M. eds. *Micronutrients in agriculture*. Madison, Soil Science Society of America, p.7-40. 1972.
- LEMOS, R.C. Latolização. In: *Processos de formação dos grandes grupos de solos*. ETA. Projeto Purdue 55. URMG – Universidade de Purdue – Escola Superior de Agricultura. Viçosa-MG, 1966. 21p. (mimeogr.).
- MITCHEL, R.L. Trace elements in soils. In: BEAR, F.E. ed. *Chemistry of the soil*. New York, Reinhold, p.320-368, 1964.
- MULLINS, C.E. Magnetic susceptibility of the soil and its significance in soil science: a review. *J. Soil Sci*, 28:223-246, 1977.
- NALOVIC, L. & SEGALLEN, P. Relations entre le fer et les elements traces de transition dans un certain nombre de mineraux ferriferes. *Cah. ORSTOM, Sér. Pedol.*, 11:181-191, 1973.
- NETTO, R.A. Influência da mineralogia da fração argila sobre propriedades físico-químicas de solos brasileiros. Viçosa: UFV, 1996. 144p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 1996.
- 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.

- RAIJ, B.V.; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J.A. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas, Instituto Agrônomo de Campinas, 2001. 285p.
- RESENDE, M.; SANTANA, D.P.; REZENDE, S.B. Susceptibilidade magnética em Latossolos do Sudeste e do Sul do Brasil. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., Rio de Janeiro, 1988. Anais... Rio de Janeiro, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) - SNLCS/SBCS, p.233-258, 1988.
- ROLIM NETO, F.C.; SCHAEFER, C.E.G.R.; COSTA, L.M.; CORRÊA, M.M.; FERNANDES FILHO, E.I.; & IBRAIMO, M.M. Adsorção de fósforo, superfície específica e atributos mineralógicos em solos desenvolvidos de rochas vulcânicas do Alto Paranaíba (MG). R. Bras. Ci. Solo, 28:953-964, 2004.
- SCHWERTMANN, U. & FECHTER, H. The influence of aluminum in iron oxides: XI. Aluminum – substituted maghemite in soils and its formation. Soil Sci. Soc. Am. J. 48:1462-1463, 1984.
- SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (eds.). Minerals in soil environments. Madison, Soil Science Society of America, p.145- 180, 1977.
- SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (eds.). Minerals in soil environments. Madison, Soil Science Society of America, p.379- 438, 1989.
- SÉGALEN, P. Les sols ferrallitiques et leur répartition géographique. Tome 1. Introduction générale. Les sols ferrallitiques: leur identification et environnement immédiat. Paris, éditions de l'ORSTOM. Collection Études et Thèses. 1994. 197p.
- SILVEIRA, M.M.L.; ARAÚJO, M.S.B.; SAMPAIO, E.V.S.B. Distribuição de fósforo em diferentes ordens de solo do semi-árido da Paraíba e de Pernambuco. R. Bras. Ci. Solo, 30:281-291, 2006.

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E RELAÇÕES ENTRE SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA E TEOR DE ELEMENTOS TRAÇO EM LATOSSOLOS FÉRRICOS E PERFÉRRICOS DE MINAS GERAIS

RESUMO

CAMÊLO, Danilo de Lima. **Caracterização físico-química e relações entre suscetibilidade magnética e teor de elementos traço em Latossolos férricos e perférricos de Minas Gerais**. Viçosa: UFV, 2013. Cap.2, 58p. (Dissertação – Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas).

O objetivo deste trabalho foi caracterizar física, química e mineralogicamente e avaliar as inter-relações entre elementos traço e suscetibilidade magnética de Latossolos Vermelhos férricos e perférricos desenvolvidos de diferentes materiais de origem, buscando identificar atributos diagnósticos que permitam o melhor refinamento taxonômico destes solos. Para tanto, foram realizadas em amostras de horizonte Bw, análises físicas e químicas de rotina, digestão sulfúrica na TFSA e digestão total da TFSA e das frações areia, silte, argila e magnética da areia (separa por imã de mão), dissolução seletiva de óxidos de ferro pelo ditionito-citrato-bicarbonato e oxalato de amônio, caracterização mineralógica e quantificação da suscetibilidade magnética. A subestimação da proporção de argila pode dificultar o enquadramento taxonômico dos Latossolos Vermelhos em nível de grandes grupos (3º nível categórico), onde solos que deveriam ser enquadrados como ácidos serão erroneamente classificados como distróficos. O valor 8 para a relação molar $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ obtida pela digestão sulfúrica, mostrou ser um limite adequado para distinção de Latossolos Vermelhos desenvolvidos de itabirito daqueles derivados de tufito, basalto, diabásio, gabro e anfíbolito. Os valores de substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} foram condizentes com os limites máximos comportados pelas estruturas da goethita e da hematita, sendo os maiores valores

observados nos solos com maior influencia da goethita na expressão de sua cor, indicando a participação dominante deste mineral na elevação dos valores de substituição isomórfica dos solos. A constituição mineralógica da fração argila das amostras dos solos estudados é composta basicamente por caulinita, gibbsita, anatásio, goethita, hematita e maghemita, sendo constatado também nas frações grosseiras (areia e silte), o que evidencia a elevada estabilidade da estrutura microgranular dos solos estudados. A suscetibilidade magnética (χ_{BF}) poderia ser utilizada como critério auxiliar para separação de Latossolos Vermelhos férricos ou perférricos em mais ou menos magnéticos nos níveis categóricos mais baixos. Os teores de Fe_2O_3 obtidos pela digestão sulfúrica e os valores de χ_{BF} apresentaram tendências de correlação com o conteúdo de elementos traço, no entanto, não podem ser generalizadas para todos os materiais de origem.

ABSTRACT

CAMÊLO, Danilo de Lima. **Physico-chemical characterization and relationship between magnetic susceptibility and trace elements content in ferric and hyper-ferric Oxisols of Minas Gerais**. Viçosa: UFV, 2013. Ch.2, 58p. (Dissertation – Master's degree in Soil and Plant Nutrition).

The objective of this study was to characterize physical, chemical and mineralogical and evaluate the interrelationships between trace elements and magnetic susceptibility of ferric and hyper-ferric Red Oxisols developed from different parent materials, in order to identify diagnostic attributes that allow better taxonomic refinement of these soil. Thus, were performed on samples of Bw horizon, physical and chemical analysis routine, sulfuric digestion on TFSA and total digestion of the TFSA and of sand, silt, clay and sand magnetic (separated by hand magnet) fractions, selective dissolution of iron oxides by dithionite-citrate-bicarbonate and ammonium oxalate, mineralogical characterization and quantification of magnetic susceptibility. The underestimation of the proportion of clay can hinder the taxonomic classification of the Red Oxisols in large groups level (3^o category level), where soils should be classified as acric be erroneously classified as dystrophic. The value 8 to the molar ratio $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ obtained by sulfuric digestion, proved to be an appropriate limit for distinction of Red Oxisols developed itabirite those from tuffite, basalt, diabase, gabbro and amphibolite. The values of isomorphic substitution of Fe^{3+} by Al^{3+} were consistent with the ceilings behaved the structures of goethite and hematite, and the highest values observed in soils with greater influence of goethite in the expression of their color, indicating the dominant share of this mineral in elevation of the isomorphic substitution values of the soils. The constitution mineralogical clay fraction of the soil samples studied is composed by kaolinite, gibbsite, anatase, goethite, hematite and maghemita, being seen also in the coarse fractions (sand and silt), which demonstrates the high stability of the granular structure of the soil studied. The magnetic susceptibility (χ_{BF}) could be used as an auxiliary criterion for division of ferric or hyper-ferric Red Oxisols in more or less magnetic in the lower categorical levels. The contents of Fe_2O_3 obtained by sulfuric digestion and χ_{BF} values exhibited trends of correlation the content of trace elements, however, cannot be generalized for all parent materials.

1. INTRODUÇÃO

De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos – SiBCS, os Latossolos Vermelhos são solos que apresentam horizonte B latossólico com matiz 2,5YR ou mais vermelho na maior parte dos primeiros 100 cm (inclusive BA) (Embrapa, 2006). A utilização exclusiva da cor como único critério para distinção desta classe, permite o enquadramento de solos com propriedades físico-químicas bastante diferentes, como é o caso dos Latossolos Vermelhos desenvolvidos de rochas básicas (basalto, gabro, tufito, etc.), e os originados de itabirito (ou rochas associadas). Tais solos, anteriormente denominados de Latossolos “Roxos” e “Ferríferos”, respectivamente, ocupam áreas expressivas nas regiões do Planalto Central e Quadrilátero Ferrífero, com destaque para aqueles desenvolvidos de basalto (Triângulo Mineiro), tufito (Alto Paranaíba) e itabirito (Quadrilátero Ferrífero), por serem férricos ou perférricos e, ainda, apresentarem elevada magnetização, embora que com diferenças mesmo entre solos desenvolvidos de um mesmo material de origem.

A partir dos levantamentos exploratórios de solos realizados pelo projeto Radambrasil (Brasil, 1983), em que solos de natureza ferrífera foram caracterizados pela primeira vez no país, observou-se a necessidade de distingui-los taxonomicamente daqueles originados de rochas básicas, também com elevados teores de ferro. Em razão da magnetização variável e geralmente elevada, trabalhos foram desenvolvidos na tentativa de estabelecer critérios para separação destes solos, em níveis taxonômicos inferiores, por meio de medidas suscetibilidade magnética.

Além de auxiliar na taxonomia, a susceptibilidade magnética tem sido utilizada em estudos recentes para descrever processos de formação e desenvolvimento do perfil,

para identificar litologia de materiais de origem do solo, fornecer informações sobre condições paleoambientais no momento em que os solos se formaram e usada como uma medida da quantidade de minerais magnéticos nos solos. Dada à complexidade do sistema solo, estabelecer um padrão fixo de relação entre a suscetibilidade magnética do solo e os fatores acima citados, consiste em um grande desafio para os estudos pedológicos.

Como hipótese, partiu-se da premissa que solos com magnetização expressiva apresentam maior quantidade de alguns elementos traço (Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn) e de Fe e Ti; e que a suscetibilidade magnética pode ser utilizada como indicador pedogenético para Latossolos Vermelhos ricos em ferro, bem como, critério distinção desses solos em níveis categóricos inferiores.

Desta forma, na busca de possibilitar um melhor conhecimento sobre Latossolos Vermelhos férricos e perférricos de Minas Gerais derivados de diferentes materiais de origem, este trabalho foi desenvolvido com os seguintes objetivos específicos:

- caracterizar física, química e mineralogicamente Latossolos Vermelhos férricos e perférricos de Minas Gerais de diferentes materiais de origem;
- identificar atributos diagnósticos que permitam o melhor refinamento taxonômico destes solos, visando contribuir para o desenvolvimento do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos;
- avaliar as inter-relações entre elementos traço e suscetibilidade magnética dos solos desenvolvidos de diferentes materiais de origem; e
- verificar a influência dos fatores litogenéticos e pedogenéticos nos valores de suscetibilidade magnética.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Descrição dos locais de coleta das amostras de solo

Foram coletados entre 80 e 100 cm de profundidade, horizontes diagnósticos subsuperficiais de 14 Latossolos no Estado de Minas Gerais (Quadro 1). Com o propósito de evidenciar diferenças nos teores de alguns elementos traço e valores de suscetibilidade magnética em Latossolos semelhantes até o 4º nível categórico de acordo com o SiBCS (Embrapa, 2006), foram selecionados 13 horizontes B de Latossolos Vermelhos (LV) férricos e perférricos e 1 horizonte B de Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) mesoférrico, desenvolvidos a partir de diferentes materiais de origem. Na busca de estabelecer critérios mais consistentes para separação de Latossolos Vermelhos ricos em ferro, especificamente a partir dos resultados da digestão sulfúrica, foram inseridos resultados das análises de ataque sulfúrico de 20 horizontes B de Latossolos Vermelhos férricos e perférricos de vários Estados do Brasil, coletados e analisados por outros autores (Quadro 1).

Após a coleta, as amostras foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneiras com malha de 2 mm para compor a fração terra fina seca ao ar (TFSA) utilizada nas análises de laboratório descritas a seguir.

Quadro 1. Identificação, material de origem e localização dos solos coletados e dos obtidos a partir de resultados da literatura

Identificação	Material de origem	Localização
LV ₁	Basalto	Uberlândia - MG
LV ₂	Basalto	Uberlândia - MG
LV ₃	Basalto	Uberaba - MG
LV ₄	Basalto	Uberaba - MG
LV ₅	Tufito	Patos de Minas - MG
LV ₆	Tufito	Lagoa Formosa - MG
LV ₇	Tufito	Patos de Minas - MG
LV ₈	Tufito	Patos de Minas - MG
LV ₉	Tufito	Patos de Minas - MG
LV ₁₀	Tufito	Lagoa Formosa - MG
LV ₁₁	Itabirito	Nova Lima - MG
LV ₁₂	Anfibolito	Serro - MG
LV ₁₃	Gabro	Lavras - MG
LVA ₁	Cobertura sobre Tufito	São Gotardo - MG
LV _{SP1} ^{1/}	Diabásio	Ribeirão Preto - SP
LV _{SP2} ^{1/}	Diabásio	Jardinópolis - SP
LV _{SP3} ^{2/}	Basalto	Cravinhos - SP
LV _{MT1} ^{3/}	Basalto	Dourados - MT
LV _{MT2} ^{3/}	Basalto	Diamantino - MT
LV _{MT3} ^{3/}	Basalto	Rio Brilhante - MT
LV _{GO1} ^{3/}	Basalto	Rio Verde - GO
LV _{GO2} ^{2/}	Anfibolito	Silvânia - GO
LV _{GO3} ^{2/}	Basalto	Rio Verde - GO
LV _{PR1} ^{4/}	Basalto	Londrina - PR
LV _{PR2} ^{4/}	Basalto	Pato Branco - PR
LV _{PR3} ^{4/}	Basalto	Laranjeiras do Sul - PR
LV _{QF1} ^{5/}	Itabirito	Brumadinho - MG
LV _{QF2} ^{5/}	Itabirito	Nova Lima - MG
LV _{QF3} ^{5/}	Itabirito	Itabirito - MG
LV _{QF4} ^{5/}	Itabirito	Barão de Cocais - MG
LV _{QF5} ^{5/}	Itabirito	Santa Barbara - MG
LV _{QF6} ^{6/}	Itabirito	Guanhães - MG
LV _{QF7} ^{6/}	Itabirito	Belo Horizonte - MG
LV _{QF8} ^{6/}	Itabirito	Mariana - MG
LV _{QF9} ^{6/}	Itabirito	Itabira - MG
LV _{QF10} ^{6/}	Itabirito	Nova Lima - MG
LV _{QF11} ^{6/}	Itabirito	Barão de Cocais - MG

^{1/} Oliveira & Menk (1984);

^{2/} Ker (1995);

^{3/} Embrapa (1975);

^{4/} Embrapa (1984);

^{5/} Carvalho Filho (2008);

^{6/} Costa (2003).

2.2. Análises físicas e químicas de rotina

Foram determinadas a composição granulométrica, argila dispersa em água, grau de floculação e densidade de partículas, conforme Embrapa (1997).

Com relação às análises químicas, procedeu-se a determinação de: pH em água e KCl 1 mol L⁻¹ (relação 1:2,5); Na⁺ e K⁺ trocáveis por fotometria de chama, após extração com HCl 0,05 mol L⁻¹; Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺ trocáveis, por extração com KCl 1 mol L⁻¹ e determinação por espectrofotometria de absorção atômica. A acidez potencial (Al³⁺ + H⁺) foi avaliada por titulometria após extração com acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ a pH 7,0 e o P disponível, determinado por colorimetria, usando ácido ascórbico como redutor, após a extração com solução de HCl 0,05 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,025 mol L⁻¹ (Mehlich-1). Todos os procedimentos foram realizados de acordo com Embrapa (1997). O carbono orgânico total foi determinado conforme Yoemans & Bremner (1988) e o fósforo remanescente (P-rem) pela quantificação do P da solução de equilíbrio após agitação durante 1 h da TFSA com solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, contendo 60 mg L⁻¹ de P, na relação de 1:10 (Alvarez et al., 2000).

2.3. Outras análises químicas

2.3.1. Ataque sulfúrico

Os teores dos elementos Si (SiO₂), Al (Al₂O₃), Fe (Fe₂O₃), Ti (TiO₂), Mn (MnO₂) e P (P₂O₅) da fração TFSA, foram determinados por espectroscopia de emissão de plasma, após digestão com ácido sulfúrico (1:1) e, em seguida, calculadas as relações moleculares SiO₂/Al₂O₃ (Ki), SiO₂/(Al₂O₃+Fe₂O₃) (Kr), Al₂O₃/Fe₂O₃, Fe₂O₃/TiO₂ (Embrapa, 1997).

2.3.2. Ataque total

Procedeu-se à dissolução total das frações TFSA, areia, silte e argila, e ainda, da fração magnética da areia (separadas por um ímã de mão), por meio de ataque tri-ácido, realizado a partir da mistura ternária de ácidos fortes e concentrados (níttrico-fluorídrico-perclórico) de acordo com Embrapa (1997). Os elementos Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn e

Mg foram determinados por espectroscopia de emissão ótica de plasma indutivamente acoplado.

2.3.3. Dissolução seletiva de óxidos de ferro

A fração argila dos foi submetida a 5 extrações sucessivas com ditionito-citrato-bicarbonato para remoção das formas de óxidos de ferro cristalinas (Mehra & Jackson, 1960) e a uma única extração com oxalato ácido de amônio para remoção das formas de baixa cristalinidade (Mckeague & Day, 1966). Os teores de Fe e Al solubilizado pelos extratores foram determinados por espectroscopia de absorção atômica.

2.4. Análises mineralógicas

2.4.1. Identificação dos componentes das frações do solo

Para separação das frações granulométricas, amostras de TFSA foram submetidas à agitação lenta (16 h) em agitador vertical utilizando-se NaOH 0,1 mol L⁻¹ como dispersante químico (Jackson, 1979). A fração areia foi retida em peneira de 0,053 mm e as frações argila e silte foram separadas por sedimentação com base na lei de Stokes.

Em seguida, os minerais das frações areia, silte e argila foram identificados por difratometria de raios X (DRX), em aparelho X'PERT PRO PANALYTICAL com radiação CoK α , operado a 40 kV e 30 mA. As frações areia e silte foram montadas em lâminas escavadas sem orientação (montagem em pó) e a fração argila foi transferida para lâminas de vidro, ligeiramente umedecida e friccionada com auxílio de outra lâmina, até que se obtivesse uma cobertura fina e uniforme sobre uma das lâminas (orientação por esfregaço). As irradiações variaram de 4 a 50 ° 2 θ , com intervalo de 0,01 ° 2 θ para cada segundo.

2.4.2. Suscetibilidade magnética

A suscetibilidade magnética volumétrica (κ , adimensional) foi determinada em alíquotas de 10 cm³ da fração TFSA e das frações areia e argila diluídas em meio inerte até atingir o respectivo volume. As medições foram realizadas em baixa (κ_{BF}) (0,47

kHz) e alta frequência (κ_{AF}) (4,70 kHz), utilizando-se um sistema Bartington MS2 (Bartington Instruments LTD, Oxford, England) acoplado a um sensor MS2B. O cálculo da suscetibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) foi realizado a partir da suscetibilidade volumétrica, pela equação: $\chi_{BF} = (10 \times \kappa_{BF})/m$, e a percentagem de frequência dependente da suscetibilidade magnética (χ_{FD}), pela equação (Dearing, 1999): $\chi_{FD} = 100 \times [(\chi_{BF} - \chi_{AF})/\chi_{BF}]$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Características físicas de rotina

Para todos os solos estudados, os teores de argila variaram de 44 a 79 dag kg⁻¹, caracterizando solos de textura argilosa e muito argilosa (Quadro 2). Esses solos são originados de basalto (LV₁, LV₂, LV₃, LV₄), tufos vulcânicos (LV₅, LV₆, LV₇, LV₈, LV₉, LV₁₀, LVA₁), itabirito (LV₁₁), anfíbolito (LV₁₂) e gabro (LV₁₃), todos, materiais pobres em quartzo, constituídos predominantemente por minerais facilmente intemperizáveis e que normalmente originam solos com textura mais argilosa.

Para os teores de silte, observaram-se valores entre 10 e 36 dag kg⁻¹, sendo os maiores valores de 27, 33 e 36 dag kg⁻¹ obtidos para os solos LV₁, LV₉ e LV₇, respectivamente, possivelmente devido à baixa eficiência no processo de dispersão química e mecânica (Quadro 1). Como consequência destes resultados, verificaram-se para os dois últimos solos citados, valores da relação silte/argila superiores ao limite máximo de 0,7 estabelecido para B latossólico (Embrapa, 2006), apesar de apresentarem características tipicamente latossólicas, sobretudo a friabilidade. Os valores de densidade de partícula variaram entre 2,62 e 3,20 g cm⁻³, condizentes com os observados por outros autores no estudo de solos semelhantes (Netto, 1996; Costa, 2003; Donagemma et al., 2003; Rolim Neto et al., 2009)

Diante dos problemas de dispersão apresentados por Latossolos, sobretudo os mais oxidados, advindos da ocorrência de microagregados de alta estabilidade (Ferreira et al., 1999), Donagemma et al. (2003) realizaram trabalho para confirmar a existência

Quadro 2. Características físicas dos horizontes B dos solos estudados

Perfil	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila	Silte/Argila	Dp	ADA ^{1/}	GF ^{2/}	Classe Textural	Cor
	----- dag kg ⁻¹ -----					g cm ⁻³	dag kg ⁻¹	%		
LV ₁	2	3	27	68	0,40	2,62	4	94	Muito Argilosa	2,5 YR 3/6
LV ₂	3	5	22	70	0,31	2,85	1	99	Muito Argilosa	10 R 3/6
LV ₃	3	6	23	68	0,34	2,98	1	99	Muito Argilosa	10 R 3/6
LV ₄	4	10	23	63	0,37	2,83	1	98	Muito Argilosa	10 R 3/6
LV ₅	7	8	18	67	0,27	2,81	3	96	Muito Argilosa	2,5 YR 3/6
LV ₆	6	6	13	75	0,17	2,69	9	88	Muito Argilosa	3,5 YR 4/4
LV ₇	6	9	36	49	0,73	2,70	7	86	Argila	10 R 3/6
LV ₈	6	6	21	67	0,31	2,99	1	99	Muito Argilosa	10 R 3/6
LV ₉	11	11	33	45	0,73	2,98	6	87	Argila	10 R 3/6
LV ₁₀	8	8	20	64	0,31	2,81	7	89	Muito Argilosa	10 R 3/6
LV ₁₁	32	4	20	44	0,45	3,20	5	89	Argila	10 R 3/6
LV ₁₂	7	6	14	73	0,19	2,80	3	96	Muito Argilosa	2,5 YR 3/6
LV ₁₃	11	5	15	69	0,22	2,70	1	99	Muito Argilosa	10 R 3/6
LVA ₁	6	5	10	79	0,13	2,67	2	97	Muito Argilosa	5 YR 5/5

^{1/} argila dispersa em água; ^{2/} grau de floculação.

de pseudo-silte (silte funcional) e propor meios para minimizar sua presença. Os autores constataram em Latossolos Vermelhos desenvolvidos de itabirito, tufito e gabro, redução expressiva do teor de silte, em comparação as determinações de rotina, apenas utilizando-se a densidade de partícula na equação da Lei de Stokes para o cálculo do tempo de sedimentação da fração silte. Porém, o mesmo não foi observado para o Latossolo Vermelho oriundo de anfibolito e para os Latossolos Vermelho-Amarelos de gnaiss e de sedimento argiloso sobre tufito.

Segundo Costa (2003), mesmo utilizando-se a densidade de partícula em Latossolos Vermelhos perférricos, ainda haveria superestimação dos teores de silte dada à elevada densidade de partícula dos componentes mineralógicos ferruginosos presentes na fração argila destes solos, como hematita ($5,2 \text{ g cm}^{-3}$), goethita ($4,3 \text{ g cm}^{-3}$) e maghemita ($4,8 \text{ g cm}^{-3}$).

A dispersão dos valores das proporções de argila e de silte em relação à densidade de partícula dos solos (Figura 1), evidencia a importância da utilização da densidade de partícula no cálculo do tempo de sedimentação (equação da Lei de Stokes), como também a necessidade de pré-tratamentos para remoção de matéria orgânica e, ou, óxidos de ferro mal cristalizados. Segundo Donagemma et al. (2003),

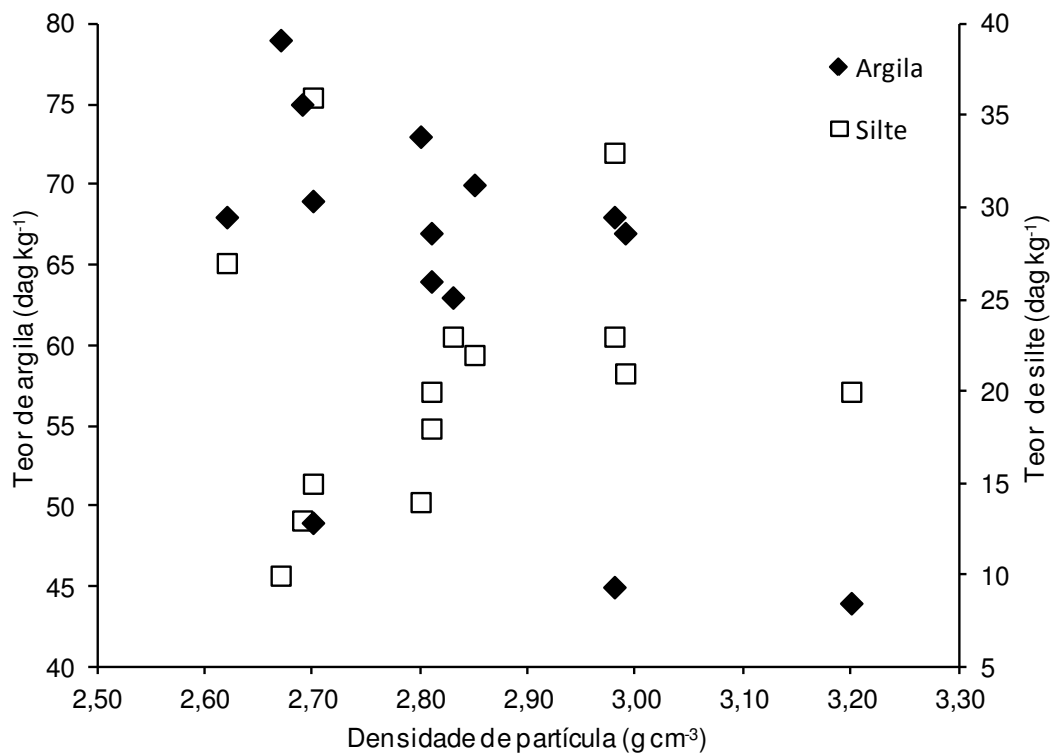


Figura 1. Relação entre densidade da partícula (D_p) e os teores de silte e argila dos solos estudados.

mesmo que pouco expressivos para a classe dos Latossolos, a remoção dos óxidos de ferro de menor cristalinidade contribuem significativamente para maior dispersão e, conseqüentemente, para a minimização da proporção de pseudo-silte e incremento da proporção de argila nesses solos.

Os valores de argila dispersa em água (ADA) e grau de floculação (GF) variaram de 1 a 9 dag kg⁻¹ e 86 a 99 %, respectivamente (Quadro 2), compatível com a definição de alto grau de floculação do horizonte B latossólico. Os reflexos do alto grau de floculação desses horizontes podem ser observados no campo, onde em virtude da existência de micropeds de elevada estabilidade, há a tendência de subestimar a proporção de argila efetiva, quando comparada com as determinações feitas em laboratório, que também sofre o efeito dessas microunidades como já discutido anteriormente (Amaral, 2000).

A maioria dos solos estudados apresentaram cor vermelha, com matiz variando de 2,5 YR a 10 R (Quadro 2). Exceção foi observada nos solos LV₆ (3,5 YR) e LVA₁ (5 YR), que apresentaram cor mais amarelada, em razão da goethitização (xantização) ocorrentes em pedoambientes mais úmidos.

3.2. Características químicas de rotina

Os valores de pH em água variaram entre 4,89 e 6,18, e assinalam a ocorrência de reação ácida em todos os solos estudados (Quadro 3). Este fato pode ser explicado pelo intenso uso agrícola destes solos e pela condição plana da paisagem, típica da classe dos Latossolos, favorecendo a maior intensidade de intemperismo e lixiviação dos cátions de hidrólise básica do complexo de troca. Tal afirmação é corroborada pelos baixos valores de soma de bases (SB) e saturação por bases (V) dos solos.

A maioria dos solos estudados apresentam pH em água maior que o pH em KCl, expressando valores de Δ pH negativo, indicando predomínio de cargas negativas no complexo sortivo (Quadro 3). A exceção foi observada nos solos LV₂, LV₁₃ e LVA₁, caracterizados por apresentarem Δ pH positivo, sendo, portanto, solos eletropositivos. Trata-se de uma constatação comum em Latossolos brasileiros, geralmente observada em profundidade (Gualberto et al. 1987, Embrapa, 1988; Ker, 1995; Netto, 1996; Costa, 2003; Rolim Neto et al., 2009). Tal ocorrência reflete o nível de dominância dos óxidos de ferro e alumínio, onde as cargas positivas manifestadas por esses minerais em

Quadro 3. Características químicas dos horizontes B dos solos estudados

Perfil	pH _{H2O}	pH _{KCl}	ΔpH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	SB	Al ³⁺	H + Al	t	t _{argila}	T	V	m	P	P-rem	C.O.
----- cmol _c dm ⁻³ -----									----- % -----			mg dm ⁻³	mg L ⁻¹	dag kg ⁻¹				
LV ₁	6,18	4,85	-1,33	0,36	0,30	0,04	0,00	0,70	0,00	3,70	0,70	1,03	4,40	15,90	0,00	1,10	2,10	0,84
LV ₂	5,88	5,90	0,02	0,13	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	2,10	0,13	0,19	2,23	5,80	0,00	0,30	0,70	0,84
LV ₃	5,68	5,23	-0,45	0,35	0,01	0,01	0,00	0,37	0,00	3,20	0,37	0,54	3,57	10,40	0,00	0,20	1,80	1,07
LV ₄	5,47	5,33	-0,14	0,15	0,01	0,02	0,00	0,18	0,00	3,50	0,18	0,29	3,68	4,90	0,00	0,50	2,00	1,15
LV ₅	5,57	5,53	-0,04	0,05	0,03	0,01	0,00	0,09	0,00	3,20	0,09	0,13	3,29	2,70	0,00	0,00	1,70	1,22
LV ₆	5,02	4,37	-0,65	0,05	0,00	0,00	0,00	0,05	0,59	10,90	0,64	0,85	10,95	0,50	92,20	6,50	3,90	2,90
LV ₇	5,30	4,86	-0,44	0,20	0,00	0,01	0,00	0,21	0,00	5,20	0,21	0,43	5,41	3,90	0,00	6,50	3,90	0,92
LV ₈	5,76	5,39	-0,37	0,11	0,08	0,01	0,00	0,20	0,00	3,40	0,20	0,30	3,60	5,60	0,00	2,00	0,90	0,77
LV ₉	5,89	5,27	-0,62	0,72	0,04	0,01	0,00	0,77	0,00	6,10	0,77	1,71	6,87	11,20	0,00	37,50	4,00	0,84
LV ₁₀	5,17	4,53	-0,64	0,09	0,01	0,02	0,00	0,12	0,39	8,20	0,51	0,80	8,32	1,40	76,50	17,50	3,00	2,37
LV ₁₁	5,76	5,29	-0,47	0,06	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	4,20	0,06	0,14	4,26	1,40	0,00	0,50	2,40	1,30
LV ₁₂	4,96	4,26	-0,70	0,12	0,01	0,04	0,00	0,17	0,49	11,10	0,66	0,90	11,27	1,50	74,20	1,10	8,40	3,59
LV ₁₃	5,70	6,33	0,63	0,07	0,20	0,03	0,00	0,30	0,00	3,50	0,30	0,43	3,80	7,90	0,00	1,20	5,50	1,05
LVA ₁	4,89	5,40	0,51	0,00	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00	8,70	0,03	0,04	8,73	0,30	0,00	0,60	4,00	1,42

condições de acidez média a fraca (pH 5,1 a 6,9) são equivalentes ou até ultrapassam as cargas negativas manifestadas pelos argilominerais.

É importante salientar que a eletropositividade em Latossolos reflete em maior capacidade de troca aniônica e, conseqüentemente, na maior fixação de fosfato. Assim, a disponibilidade do fosfato é rapidamente reduzida, passando a formas praticamente irreversíveis (não lábeis) (Novais et al., 1991). Tal fato é corroborado pelos baixos valores de fósforo remanescente (P-rem) ($< 8,40 \text{ mg L}^{-1}$) obtido para todos os solos.

Os valores de $\text{SB} + \text{Al}^{3+}$ corrigidos para fração argila (t_{argila}) inferiores a $1,5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, juntamente à constatação de valores de pH em KCl superiores a 5,0 e, ou, ΔpH positivos, levaram ao reconhecimento do caráter ácrico para a maioria dos solos estudados. Os solos LV₁, LV₆, LV₇, LV₉, LV₁₀ e LV₁₂, não satisfizeram as condições para tal adjetivação, sendo, portanto, atribuído apenas o caráter distrófico. O solo LV₉ foi o único que apresentou o valor de t_{argila} superior a $1,5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, possivelmente em virtude da subestimação dos teores de argila nas determinações texturais, dada a grande resistência dos microagregados desse solo à dispersão química e mecânica. Uma vez subestimado o teor de argila, surgem problemas de classificação de solos, nesse caso eliminando a possibilidade de classificá-lo como ácrico, e considerando-o como distrófico no 3º nível categórico do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) (Embrapa, 2006).

Os valores de Al^{3+} foram nulos em quase todos os solos estudados, exceto nos solos LV₆, LV₁₀ e LV₁₂, que atingiram valores de 0,59, 0,39 e 0,49 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, respectivamente. O mesmo pode ser observado para os valores de saturação por Al (m). No entanto, em razão da baixa capacidade de troca de cátions efetiva (t), com valores inferiores a $0,77 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, os pequenos teores de Al trocável proporcionaram a manifestação do caráter álico ($m > 50 \%$) nos horizontes B dos solos citados, porém não satisfazendo o critério requerido para caráter alumínico (teor de $\text{Al}^{3+} \geq 4 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de solo) do SiBCS (Embrapa, 2006).

Os valores da capacidade de troca de cátions potencial (T) variaram de 2,23 a $11,27 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, caracterizando a dominância de argilas de atividade baixa (Embrapa, 2006), típica de B latossólico. Valores semelhantes foram encontrados por Embrapa (1988), Netto (1996), Ker (1995), Fernandes (2000), Costa (2003), Rolim Neto et al. (2009) e outros, para Latossolos brasileiros. O complexo de troca apresentou predomínio dos cátions H^+ e Al^{3+} , estando, provavelmente, associados à presença de complexos organometálicos.

Por se tratar de solos com argila de atividade baixa, o valor T mostrou-se dependente do teor de carbono orgânico (C.O.), apresentando relação positiva com seus valores (Figura 2). A dispersão dos pontos observados na Figura 2 pode ser função da diversidade na fração orgânica dos solos estudados, condicionada pelos processos pedogenéticos atuantes.

Os teores de C.O. variaram de 0,77 a 3,59 dag kg⁻¹, sendo os maiores valores encontrados nos solos LV₆, LV₁₀ e, principalmente, no LV₁₂ (Quadro 3). A presença de teores de C.O. consideravelmente altos em profundidade (80-100 cm), sugere a existência de forte atividade pedobiológica (pedoturbação) incorporando C nos agregados menores em profundidade, conforme reportado por Schaefer (2001), Rolim Neto et al. (2009) e Sarcinelli et al. (2009) em estudos com Latossolos do Brasil. Outra possível explicação seria a condição epieutrófica dos solos estudados, reduzindo a estabilidade do C em superfície, em razão da menor formação de complexos organometálicos, e, portanto, possibilitando a maior mobilidade de seus teores em subsuperfície. Ou ainda, a existência de raízes em maiores profundidades, como constatados na maioria dos solos derivados de tufito e alguns solos de basalto, poderia estar contribuindo para a translocação do C.O. em horizontes subsuperficiais.

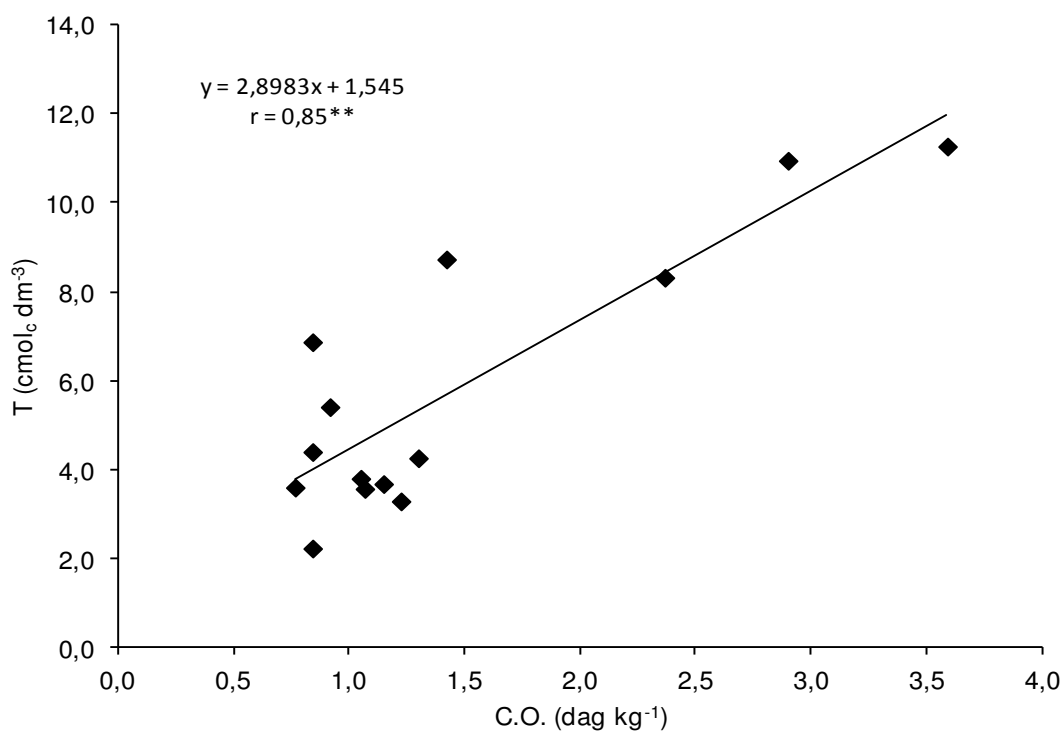


Figura 2. Relação entre a capacidade de troca de cátions a pH 7,0 (T) e os teores de carbono orgânico (C.O.) dos horizontes B dos solos estudados. ** corresponde a significância de 1 %.

Os teores de P extraível por Mehlich-1 foram baixos para a maioria dos solos estudados, com exceção para os solos LV₆, LV₇, LV₉ e LV₁₀, todos desenvolvidos de tufito. Os elevados valores de P disponível destes solos deve-se à presença de apatitas em rochas vulcânicas (efusivas e piroclásticas) alcalinas máficas/ultramáficas, como os tufitos, fato comum na região do Alto Paranaíba (Barbosa et al., 1970; Rolim Neto et al., 2009). Esta afirmativa é apoiada pela correlação significativa a 1 % de probabilidade ($r = 0,70^{**}$) encontrada entre os teores de P e Ca.

Rolim Neto et al. (2009), ao estudarem perfis desenvolvidos de corpos vulcânicos de filiação máfica alcalina e ultramáfica na região da Bacia do Alto Paranaíba, encontraram altos teores de P disponível para os solos em estágio inicial de desenvolvimento (Cambissolo Háptico e Neossolo Litólico) e baixos para os Latossolos estudados. Para esta última classe, o autor evidencia a passagem desse elemento para formas não lábeis com o avanço do intemperismo.

3.3. Digestão sulfúrica

A soma dos valores de Si, Al, Fe, Mn, Ti e P na forma de óxidos (Quadro 4), obtidos pela digestão sulfúrica em TFSA difere, em média, do teor de argila em $\pm 13 \text{ dag kg}^{-1}$, analisando-se apenas os solos coletados. As maiores discrepâncias foram observadas nos solos com altos teores de silte (LV₇ e LV₉), sugerindo que seja em razão da presença de microagregados de argila de alta estabilidade alocados como silte (pseudo-silte), e no solo LV₁₁ devido à existência de concreções ferruginosas, constatadas em campo. Neste caso, além de serem dissolvidas pela digestão sulfúrica, as concreções contribuem com a redução do conteúdo de argila total, e, com isso, as diferenças dos valores de soma de óxidos e teor de argila tornam-se mais evidentes. Esta última afirmativa é corroborada pelo elevado valor de areia grossa verificado nesse solo. Alguns minerais litogenéticos comuns nas frações grosseiras, como a ilmenita e a magnetita, podem estar influenciando na diferenciação dos valores de soma de óxidos e teor de argila, o que é aceitável em solos que não apresentam apenas o quartzo como principal constituinte mineral destas frações (Resende, 1976; Resende et al., 1987).

Os valores de SiO₂ e Al₂O₃ são bastante variáveis (Quadro 4) e, aliado as baixas relações molares Ki e Kr, sugerem constituição mineralógica oxídica para todos os solos de itabirito, anfibolito e tufito estudados, conforme constatado pelos baixos valores

Quadro 4: Resultados da digestão sulfúrica em TFSA e relações moleculares Ki, Kr, Al₂O₃/Fe₂O₃ e Fe₂O₃/TiO₂ das amostras de horizontes B dos solos estudados e dos obtidos a partir de resultados da literatura

Perfil	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Σ ^{1/}	P ₂ O ₅ ^{2/}	Ki ^{3/}	Kr ^{4/}	$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$ ^{5/}	$\frac{Fe_2O_3}{TiO_2}$ ^{6/}
----- dag kg ⁻¹ -----												
LV ₁	20,14	22,23	31,07	0,16	6,97	0,22	80,79	0,23	1,54	0,81	1,12	2,23
LV ₂	8,18	30,35	34,51	0,16	7,18	0,26	80,63	0,25	0,46	0,27	1,38	2,40
LV ₃	9,73	27,20	33,00	0,15	7,17	0,22	77,46	0,24	0,61	0,34	1,29	2,30
LV ₄	6,48	30,31	37,08	0,19	7,15	0,35	81,56	0,27	0,36	0,20	1,28	2,59
LV ₅	4,89	34,03	29,30	0,03	6,00	0,29	74,54	0,22	0,24	0,16	1,82	2,44
LV ₆	12,89	30,73	23,54	0,05	6,96	0,87	75,05	0,19	0,71	0,48	2,05	1,69
LV ₇	2,53	17,85	45,92	0,26	10,73	1,20	78,49	0,33	0,24	0,09	0,61	2,14
LV ₈	5,91	25,06	37,20	0,14	8,43	0,85	77,59	0,27	0,40	0,21	1,06	2,21
LV ₉	3,32	15,82	43,84	0,49	10,76	1,95	76,19	0,32	0,36	0,13	0,57	2,04
LV ₁₀	7,19	18,77	31,56	0,17	7,93	1,06	66,69	0,24	0,65	0,31	0,93	1,99
LV ₁₁	1,02	13,83	57,94	0,06	2,11	0,16	75,12	0,42	0,13	0,03	0,37	13,75
LV ₁₂	10,28	23,55	28,62	0,05	2,83	0,18	65,51	0,23	0,74	0,42	1,29	5,05
LV ₁₃	11,91	28,75	25,74	0,08	1,63	0,12	68,23	0,19	0,70	0,45	1,75	7,91
LVA ₁	9,15	37,31	16,14	0,02	4,83	0,23	67,67	0,13	0,42	0,33	3,63	1,67
LV _{SP1}	15,00	17,85	19,95	-	4,82	-	57,62	-	1,43	0,83	1,40	2,07
LV _{SP2}	2,30	18,50	30,20	-	10,00	-	61,00	-	0,21	0,10	0,96	1,51
LV _{SP3}	6,40	26,20	35,50	-	5,70	-	73,80	-	0,42	0,22	1,16	3,11
LV _{MT1}	26,10	23,60	27,20	-	3,83	0,09	80,82	-	1,88	1,08	1,36	3,55
LV _{MT2}	6,20	32,20	23,10	-	1,86	0,05	63,41	-	0,33	0,22	2,19	6,21

^{1/} Soma dos teores de Si, Al, Fe, Mn, Ti e P na forma óxidos, obtidos pela digestão sulfúrica; ^{2/} Teor de P estimado a partir da equação proposta por Bennema (1980) para Latossolos do Brasil, em que $P_2O_5 = 0,007.Fe_2O_3 + 0,009.C + 0,0016$, sendo C = conteúdo de carbono; ^{3/} $Ki = (SiO_2/Al_2O_3).1,7$; ^{4/} $Kr = [SiO_2/(Al_2O_3 + 0,64.Fe_2O_3)].1,7$; ^{5/} $Al_2O_3/Fe_2O_3 = (Al_2O_3/Fe_2O_3).1,57$; ^{6/} $Fe_2O_3/TiO_2 = (Fe_2O_3/TiO_2).0,5$.

Quadro 4: Resultados da digestão sulfúrica em TFSA e relações moleculares Ki, Kr, Al₂O₃/Fe₂O₃ e Fe₂O₃/TiO₂ das amostras de horizontes B dos solos estudados e dos obtidos a partir de resultados da literatura

Perfil	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Σ ^{1/}	P ₂ O ₅ ^{2/}	Ki ^{3/}	Kr ^{4/}	$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$ ^{5/}	$\frac{Fe_2O_3}{TiO_2}$ ^{6/}
----- dag kg ⁻¹ -----												
LV _{MT3}	22,80	23,10	30,00	-	5,27	0,13	81,30	-	1,68	0,92	1,21	2,85
LV _{GO1}	5,60	22,10	24,50	-	5,28	0,21	57,69	-	0,43	0,25	1,42	2,32
LV _{GO2}	6,80	24,90	19,50	-	2,50	-	53,70	-	0,46	0,31	2,00	3,90
LV _{GO3}	7,60	13,20	18,50	-	4,60	-	43,90	-	0,98	0,52	1,12	2,01
LV _{PR1}	22,90	25,30	28,90	-	4,25	-	81,35	-	1,54	0,89	1,37	3,40
LV _{PR2}	22,20	27,70	19,10	-	4,21	0,15	73,36	-	1,36	0,95	2,28	2,27
LV _{PR3}	20,50	23,60	26,70	-	2,92	-	73,72	-	1,48	0,86	1,39	4,57
LV _{QF1}	2,40	23,10	39,30	0,02	1,41	<0,01	66,23	-	0,18	0,08	0,92	13,94
LV _{QF2}	0,60	15,20	63,40	0,04	2,10	<0,01	81,34	-	0,07	0,02	0,38	15,10
LV _{QF3}	1,10	17,40	57,40	0,06	0,26	<0,01	76,22	-	0,11	0,03	0,48	110,38
LV _{QF4}	3,50	25,70	37,00	0,03	0,43	0,19	66,85	-	0,23	0,12	1,09	43,02
LV _{QF5}	0,90	7,40	64,70	0,31	0,34	<0,01	73,65	-	0,21	0,03	0,18	95,15
LV _{QF6}	0,56	7,65	73,22	0,24	1,73	0,05	83,45	-	0,12	0,02	0,16	21,16
LV _{QF7}	0,09	24,80	39,90	0,03	3,49	0,09	68,40	-	0,01	0,00	0,98	5,72
LV _{QF8}	0,17	12,30	38,47	0,14	1,91	1,60	54,59	-	0,02	0,01	0,50	10,07
LV _{QF9}	0,01	14,50	67,76	0,02	n.d.	n.d.	82,29	-	0,00	0,00	0,34	-
LV _{QF10}	0,14	26,00	33,46	0,04	3,87	0,07	63,58	-	0,01	0,01	1,22	4,32
LV _{QF11}	0,07	6,25	76,22	0,20	12,50	0,13	95,37	-	0,02	0,00	0,13	3,05

^{1/} Soma dos teores de Si, Al, Fe, Mn, Ti e P na forma óxidos, obtidos pela digestão sulfúrica; ^{2/} Teor de P estimado a partir da equação proposta por Bennema (1980) para Latossolos do Brasil, em que $P_2O_5 = 0,007.Fe_2O_3 + 0,009.C + 0,0016$, sendo C = conteúdo de carbono; ^{3/} $Ki = (SiO_2/Al_2O_3).1,7$; ^{4/} $Kr = [SiO_2/(Al_2O_3 + 0,64.Fe_2O_3)].1,7$; ^{5/} $Al_2O_3/Fe_2O_3 = (Al_2O_3/Fe_2O_3).1,57$; ^{6/} $Fe_2O_3/TiO_2 = (Fe_2O_3/TiO_2).0,5$.

dessas relações, sempre inferiores a 0,75 (Resende & Santana, 1988). Para os solos de rochas ígneas básicas (basalto, diabásio e gabro), foram observados maiores amplitudes nos valores dos índices Ki e Kr, indicando a ocorrência de solos desde altamente intemperizados, com predominância de gibbsita e óxidos de ferro (K_i e $K_r < 0,75$), até aqueles com menor grau de evolução, com maior influência de caulinita e, ou, vermiculita com hidróxi entre camadas (K_i e $K_r > 0,75$) (Resende & Santana, 1988). No entanto, é válido ressaltar que esses índices isoladamente, não conotam necessariamente intemperização intensa, como assinalado por Ramos (1981) e Embrapa (1988), devendo-se para sua interpretação utilizar também outros atributos, haja vista, que em alguns casos específicos, o material de origem já é pobre em sílica ou pode haver dissolução seletiva de quartzo em ambientes muito ricos em Fe (Melfi et al. 1976). Na maioria dos solos de itabirito, os valores da relação molar Al_2O_3/Fe_2O_3 quase sempre inferiores a unidade sugerem predomínio dos óxidos de ferro sobre os óxidos de alumínio (Quadro 4). Para os demais, observou-se a tendência de predomínio dos óxidos de alumínio ($Al_2O_3/Fe_2O_3 > 1$), sobretudo para os solos de basalto.

Grande amplitude nos teores de Fe_2O_3 foi observada, sugerindo tanto possíveis diferenciações no material de origem quanto, variações nos processos pedogenéticos atuantes em todos os solos (Quadro 4). A exceção do solo LVA₁, os demais atingem o limite mínimo de 18 dag kg^{-1} , critério requerido para enquadrá-los como férricos, ou $> 36 \text{ dag kg}^{-1}$, necessários para a adjetivação de perférrico pelo atual SiBCS (Embrapa, 2006). Os maiores valores (acima de 36 dag kg^{-1}) foram observados para os solos desenvolvidos de itabirito, refletindo da natureza do próprio material de origem, constituído tipicamente por hematita, magnetita e quartzo. O mesmo foi observado para alguns solos de tufito (LV₇, LV₈ e LV₉) e um solo de basalto (LV₄), relacionando-se com a natureza mais básica da rocha e evidenciando a heterogeneidade do material de origem, principalmente dos tufitos (Carmo et al., 1984; Ferreira et al., 1994; Rolim Neto et al., 2009). Desta forma, não é possível a utilização desse critério para distinção de solos desenvolvidos de diversos materiais de origem, fato também relatado por Carvalho Filho (2008).

No entanto, por apresentarem maiores teores em solos de basalto e tufito, os teores de TiO_2 , por intermédio da relação direta (molecular) Fe_2O_3/TiO_2 tem sido utilizado por diversos autores (Curi & Franzmeier, 1987; Resende et al. 1988; Costa, 2003; Carvalho Filho, 2008), na tentativa de estabelecer critérios para separação destes

solos daqueles originados de itabirito, que segundo classificação antiga eram chamados de Latossolos Roxos e Latossolos Ferríferos, respectivamente.

Diante da grande amplitude dos valores observados pela relação direta (chegando a 232, de acordo com Curi & Franzmeier (1987) e a 262, segundo Carvalho Filho (2008)), optou-se por utilizar a relação molar $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Desta forma, o valor de 8 pode ser utilizado como limite para distinção dos solos de itabirito dos demais solos desenvolvidos de outras matérias de origem contemplados neste estudo. Valor equivalente ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 = 16$) foi proposto por Curi & Franzmeier (1987), como limite de distinção a partir da relação direta. Carvalho Filho (2008), estabelece o limite de 0,10 para a relação molar $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, que também mostrou-se eficiente na distinção desses solos. Entretanto, tais valores não se mostraram eficientes para distinção das amostras LV_{QF7}, LV_{QF10} e LV_{QF11}, todas derivadas de itabirito (Quadro 4).

Com isso, torna-se evidente a dificuldade em estabelecer critérios para separação desses solos, pois grandes variações na composição química podem ser expressas até mesmo entre solos originados do mesmo material de origem, o que impede a utilização desta e outras relações estabelecidas pela literatura como valores exclusivos e absolutos.

Os baixos teores de MnO obtidos por extração com H_2SO_4 , em todos os solos (Quadro 4), sugerem além da pequena concentração de óxidos de manganês, a atuação reduzida ou praticamente inexistente das reações de oxiredução, promovendo a precipitação e acúmulo de Mn nos solos (Kämpf et al., 2009). Neste caso, a possível dissolução da magnetita (na fração areia e silte) pela digestão sulfúrica, pode estar contribuindo com os níveis de Mn nos solos estudados (Resende, 1976; Resende et al., 2011; Carvalho Filho et al., 2011). Valores elevados deste elemento foram encontrados por Carvalho Filho et al. (2011), em Latossolos Vermelhos desenvolvidos de dolomitos ferruginosos da Formação Gandarela, com algumas exceções para solos de serpentinitos e itabiritos, todos da região do Quadrilátero Ferrífero. No contexto do referido trabalho, os mesmos autores evidenciam que a influência do material de origem foi superior àquela da posição na paisagem e grau de intemperismo de solos ricos em Mn.

Outro aspecto a ser mencionado, refere-se à tendência de maiores teores de P_2O_5 nos solos de tufito, atingindo valores de até $1,95 \text{ dag kg}^{-1}$ no LV₉ (Quadro 4), reforçando ainda mais a necessidade de separá-los dos solos de itabirito. Na tentativa de se estimar os valores de P a partir dos teores de Fe, utilizou-se a equação proposta por Bennema (1980) para Latossolos brasileiros. Os valores encontrados demonstraram-se coerentes com os obtidos pela digestão sulfúrica para a maioria dos solos coletados,

porém com diferenças relativamente altas no solo de itabirito (LV₁₁) e especialmente nos originados de tufito (LV₇ e LV₉). Segundo Norrish & Rosser (1983) a baixa correlação dos valores obtidos pelas equações que estimam os teores de P a partir dos teores de Fe, deve-se a possíveis contribuições por outras fontes de P no solo, como os provenientes de apatitas, ou pela dissolução de óxidos de ferro detríticos, como a ilmenita e, ou, magnetita.

3.4. Extração de Fe e Al por ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) e oxalato de amônio

Os resultados de Fe e Al extraídos por DCB (Fe_d e Al_d) e por oxalato de amônio (Fe_o e Al_o) são apresentados no quadro 5. No geral, todos os solos apresentam teores elevados de Fe extraídos DCB, chegando a atingir 48,05 dag kg⁻¹ de argila no solo LV₁₁. Altos valores Fe_d também têm sido demonstrados por outros autores (Curi & Franzmeier, 1987; Melo & Johas, 1988; Costa, 2003; Carvalho Filho, 2008) para solos provenientes de rochas itabiríticas. Os menores teores de Fe_d foram constatados nos mesmos solos cujos valores deste elemento também foram baixos após digestão com H₂SO₄ (LVA₁ e LV₆), sugerindo tanto menor conteúdo de ferro no material de origem, em razão da heterogeneidade dos tufitos, quanto possíveis processos de desferrificação promovidos por condições pedoclimáticas mais úmidas. Segundo Schwertmann & Taylor (1989) e Kämpf & Curi (2000), condições mais úmidas também favorecem a gênese da goethita em detrimento a hematita nos solos, sendo confirmada pelos valores de croma superior a 2,5 YR observados em campo (5 YR e 3,5 YR para o LVA₁ e LV₆, respectivamente).

Observou-se que quatro extrações foram suficientes para total remoção do Fe constituinte dos óxidos de ferro extraíveis por DCB (pedogenéticos) (Figura 3), que inclui óxidos cristalinos, de baixa cristalinidade, e não cristalinos (amorfo). Por outro lado, a baixa inflexão das curvas dos valores de Fe cumulativos, bem evidentes nos solos com maior participação da goethita (LVA₁ e LV₆), cujos valores de substituição isomórfica de Fe³⁺ por Al³⁺ também foram maiores, confirmam o efeito estabilizante do Al na estrutura desse mineral (Torrent et al., 1987; Fontes, 1988).

De acordo com Inda Júnior & Kämpf (2003), duas extrações sucessivas com DCB aquecidos a 80 °C são suficientes para extração de praticamente a totalidade (>98

Quadro 5. Teores de Fe e Al obtidos na fração argila por extrações sucessivas pelo ditionito-citrato-bicarbonato e extração única com oxalato de amônio

Perfil	DCB (Fe ₂ O ₃)			DCB (Al ₂ O ₃)			Oxalato		Fe _o	Fe _d	Al ^{2/}
	1 ^a	2 ^a	Σ ^{1/}	1 ^a	2 ^a	Σ ^{1/}	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe _d	Fe _S	Al+Fe
	----- dag kg ⁻¹ -----									cmol mol ⁻¹	
LV ₁	8,13	4,96	18,95	0,88	0,60	2,55	1,02	0,85	0,05	0,61	17,37
LV ₂	6,54	5,82	18,62	0,62	0,61	2,08	1,20	1,04	0,06	0,54	14,86
LV ₃	7,55	5,91	18,99	0,72	0,55	1,97	1,02	1,00	0,05	0,58	13,93
LV ₄	7,45	5,53	20,66	0,73	0,57	2,30	1,12	1,02	0,05	0,56	14,82
LV ₅	6,18	5,55	18,91	0,64	0,61	2,38	0,82	1,02	0,04	0,65	16,41
LV ₆	6,04	3,46	12,97	1,76	0,88	3,94	1,01	1,36	0,08	0,55	32,17
LV ₇	8,77	6,78	22,88	0,94	0,68	2,60	1,94	1,02	0,08	0,50	15,07
LV ₈	7,83	6,40	22,78	0,75	0,63	2,39	1,74	0,96	0,08	0,61	14,07
LV ₉	9,58	7,55	26,48	1,44	1,08	4,04	3,54	1,53	0,13	0,60	19,26
LV ₁₀	9,60	8,25	24,61	1,43	1,01	3,63	2,24	1,22	0,09	0,78	18,72
LV ₁₁	15,67	12,80	48,05	3,48	3,34	12,62	2,56	1,11	0,05	0,83	29,10
LV ₁₂	10,04	5,57	22,01	1,44	0,99	3,89	0,87	1,29	0,04	0,77	21,63
LV ₁₃	7,37	5,27	17,27	1,00	0,81	2,94	0,53	0,80	0,03	0,67	20,98
LVA ₁	4,84	2,24	10,24	1,28	0,74	3,09	0,31	0,98	0,03	0,63	32,04

^{1/} somatório das cinco extrações sucessivas; ^{2/} substituição isomórfica de Fe³⁺ por Al³⁺, calculada pela relação molar Al/(Al+Fe) = [Al_d/(Al_d+0,483.Fe_d)] (Cornell & Schwertmann, 1996).

%) dos óxidos de ferro pedogenéticos, independente do teor de óxidos nas amostras. Fontes (1998), ao observar que a inclinação das curvas de Fe cumulativo eram maiores, à medida que se encontravam hematitas e goethitas com menor substituição isomórfica de Fe³⁺ por Al³⁺, e menores, na presença de goethitas muito substituídas por Al³⁺, mostrou que apenas duas extrações não seriam suficientes para extrair a maior parte das goethitas aluminosas. No presente estudo, duas extrações também não foram suficientes para total remoção dos óxidos de ferro pedogenéticos (Figura 3), possivelmente em virtude da utilização de quantidades de citrato insuficientes para complexar todo Fe reduzido pelo ditionito e liberado das unidades estruturais dos óxidos de ferro em cada extração sequencial. Desta forma, e aliado à rápida perda do poder redutor do ditionito, o Fe²⁺ em solução torna-se novamente passivo de oxidação e reprecipitação. Outros autores (Gualberto et al., 1987; Nunes, 1999) também têm relatado a necessidade de realizar número de extrações superiores a quatro para remoção de óxidos de ferro pedogenéticos, haja vista, a influência marcante da cristalinidade e substituição

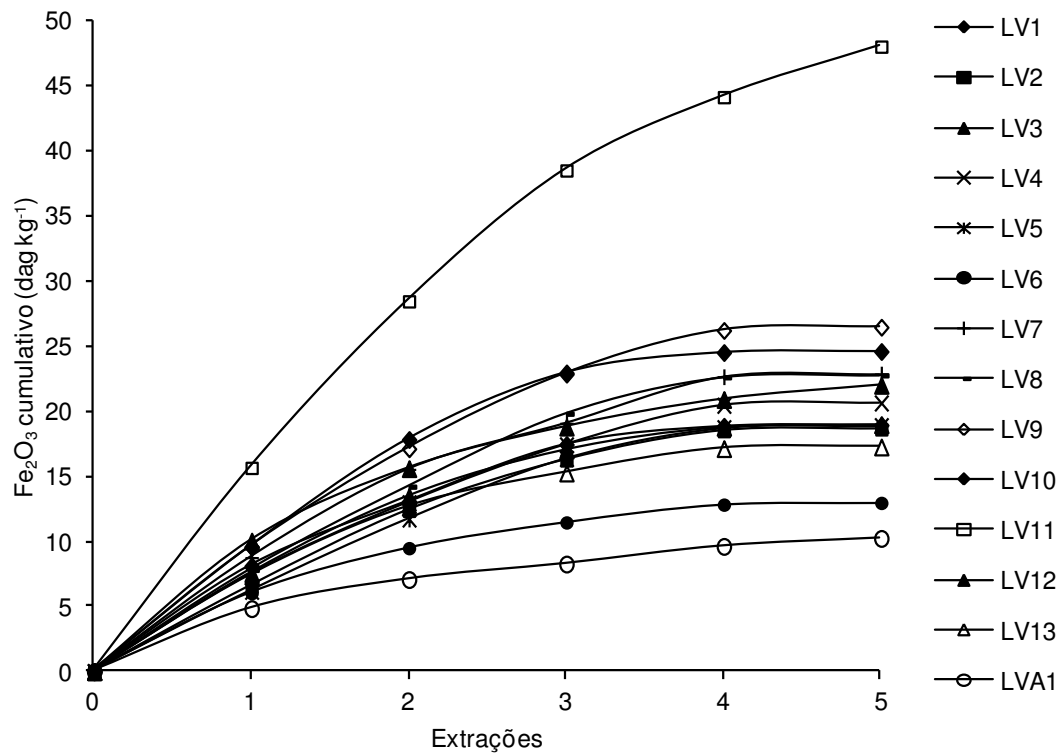


Figura 3. Teor de ferro cumulativo ao longo das cinco extrações sucessivas com ditionito-citrato-bicarbonato na fração argila dos solos estudados.

isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} na estabilidade desses minerais em solos (Torrent et al., 1987; Borggaard, 1988; Schwertmann & Taylor 1989; Kämpf & Curi 2000; Inda Júnior & Kämpf, 2005; Corrêa, et al. 2008).

Os valores de Fe extraídos por oxalato de amônio (Fe_o), quase sempre inferiores a 2 dag kg^{-1} (Quadro 5), resultaram numa baixa relação Fe_o/Fe_d , indicando o predomínio de formas cristalinas de óxidos de ferro, característico de Latossolos mais desenvolvidos. Com exceção dos solos originados de tufito (LV₆, LV₇, LV₈, LV₉ e LV₁₀), observaram-se valores da razão Fe_o/Fe_d ($< 0,06$), próximos a 0,03 estabelecido por Kämpf et al. (1988) para a ordem dos Latossolos. Os maiores valores desta relação constatados para a maioria dos solos de tufito, principalmente na amostra LV₉ (0,13), reflete o menor grau de evolução desses solos em relação aos demais, com menor tempo para cristalização dos óxidos, e indicam a presença marcante de formas de ferro de baixa cristalinidade e, ou, amorfas. As principais implicações da ocorrência expressiva desses minerais em solos estão relacionadas à relevante participação em suas propriedades químicas, especialmente, no que se refere às reações de sorção. Esse fato pode ter importante repercussão na adsorção de fósforo nos solos estudados.

Assim como constatado por Rolim Neto et al. (2009), a relação Fe_d/Fe_s , que indica a participação das formas de Fe ligadas aos óxidos de ferro em relação ao Fe total do ataque sulfúrico (Fe_s), revelou, valores baixos menos no LV₁₁, contrariando Kämpf et al. (1988), segundo os quais, nos Latossolos, esta relação situa-se entre 0,8 e 1,0. Fernandes (2000) atribui este acontecimento, aos valores elevados do Fe_s , decorrentes da solubilização de outras formas Fe mais cristalinos presentes nas frações grosseiras (areia e silte da TFSA), fato também retratado por Resende et al. (2011). No entanto, dentro do grupo dos Latossolos as menores relações Fe_d/Fe_s sempre estiveram associadas aos solos amarelados, dada a dissolução preferencial da hematita e a maior resistência de goethitas altamente substituídas por Al^{3+} à redução pelo DCB, conforme constatado por Torrent et al. (1987) para minerais sintéticos e por Fontes (1988) para solos do Triângulo Mineiro.

Os valores de substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} variaram entre 13,93 e 32,17 $cmol\ mol^{-1}$ (Quadro 5), condizentes com os valores comumente encontrados por outros autores no estudo de solos altamente intemperizados de regiões tropicais e subtropicais (Curi & Franzmeier, 1987; Fontes et al. 1991; Fontes & Weed, 1991; Ker, 1995; Kampf & Curi, 2000; Inda Júnior & Kämpf, 2005; Corrêa, et al. 2008) e ainda, dentro dos limites máximos comportados pelas estruturas da goethita (33 $cmol\ mol^{-1}$) e da hematita (16 $cmol\ mol^{-1}$) (Schwertmann & Taylor, 1989). Os maiores valores de substituição isomórfica foram constatados para os solos com maior participação de goethita (LVA₁, LV₆ e LV₁₁), onde foram verificadas as menores relações Hm/(Hm+Gt) (veja capítulo 3).

A correlação negativa a 5 % de significância ($r = -0,58^*$) observada entre os valores de Si mais Al obtidos pela digestão sulfúrica (Si_s+Al_s) e os valores de Al_d , sugere que os teores Al obtidos pelas extrações sucessivas com DCB são predominantemente oriundos das estruturas dos óxidos de ferro, com atuação inexpressiva de outras possíveis fontes deste elemento, como gibbsita e caulinita, conforme relatado por Curi (1983) e Inda Junior & Kämpf (2003). Esta afirmativa também é corroborada pelas correlações não significativas ($r < 0,13^{ns}$) encontradas entre substituição isomórfica por Al^{3+} , e os valores de Al_s e Si_s+Al_s .

3.5. Composição mineralógica das frações do solo

Os espectros de difratometria de raios-X das frações argila, silte e areia (Figuras 4, 5 e 6) sugerem grande homogeneidade mineralógica dos solos estudados, revelando o quartzo na fração grosseira (areia e silte) e a gibbsita e hematita na fração argila como principais constituintes.

A baixa intensidade dos reflexos correspondentes aos principais planos atômicos da caulinita verificadas em quase todos os solos (Figura 4) sugere a sua menor quantidade e, ou, “mascaramento” em razão da interação com óxidos de ferro (Fontes, 1992). As maiores intensidade do pico concernente ao plano (001) ($d = 0,715$ nm) deste mineral foram verificadas no solo LV₁, possivelmente em virtude de sua mistura com material oriundo da planície Sul-Americana (retrabalhamento) dada sua localização e no solo LV₁₃, devido à própria natureza intrusiva do material de origem, que apesar de estar dentro do grupo das rochas básicas, sua granulometria fanerítica confere aos cristais maior resistência ao intemperismo.

O mesmo fato foi observado nos solos LV₆ e LVA₁, que em razão da natureza piroclástica da rocha de origem, bem como, da mistura com materiais detríticos, os solos formados apresentarão grande heterogeneidade tanto vertical quanto horizontal e no solo LV₁₂, não obstante a constituição essencialmente anfibolítica do material parental, a sua estrutura maciça, resultado do elevado grau de metamorfismo sofrido, dificulta a ação do intemperismo, e com isso, a liberação lenta de sílica permite a manutenção do campo de estabilidade da caulinita, condicionando sua ocorrência mesmo em solos altamente intemperizados.

Outro aspecto seria a melhor organização estrutural deste mineral nos respectivos solos, porém, improvável, pois a neoformação de caulinitas em ambientes ricos em Fe favoreceriam maior grau de desordem estrutural (caráter monoclinico) (Corrêa et al., 2008).

A gibbsita foi identificada em todas as amostras de solos analisadas, apresentando boa definição dos picos pertencentes aos planos (002) e (110), o que sugere a pobreza em sílica dos materiais de origem dos solos e, ou, intensa dessilificação durante sua gênese.

Dentre os minerais presentes na fração argila, o anatásio (TiO₂), geralmente associado ao intemperismo da ilmenita, é o que merece maior atenção, estando presente em todos os solos estudados e com maiores reflexos do pico inerente ao plano (101) ($d = 0,352$ nm) principalmente nos solos desenvolvidos de tufito (Figuras 4, 5 e 6), indicando ser este mineral a principal fonte de Ti destes solos.

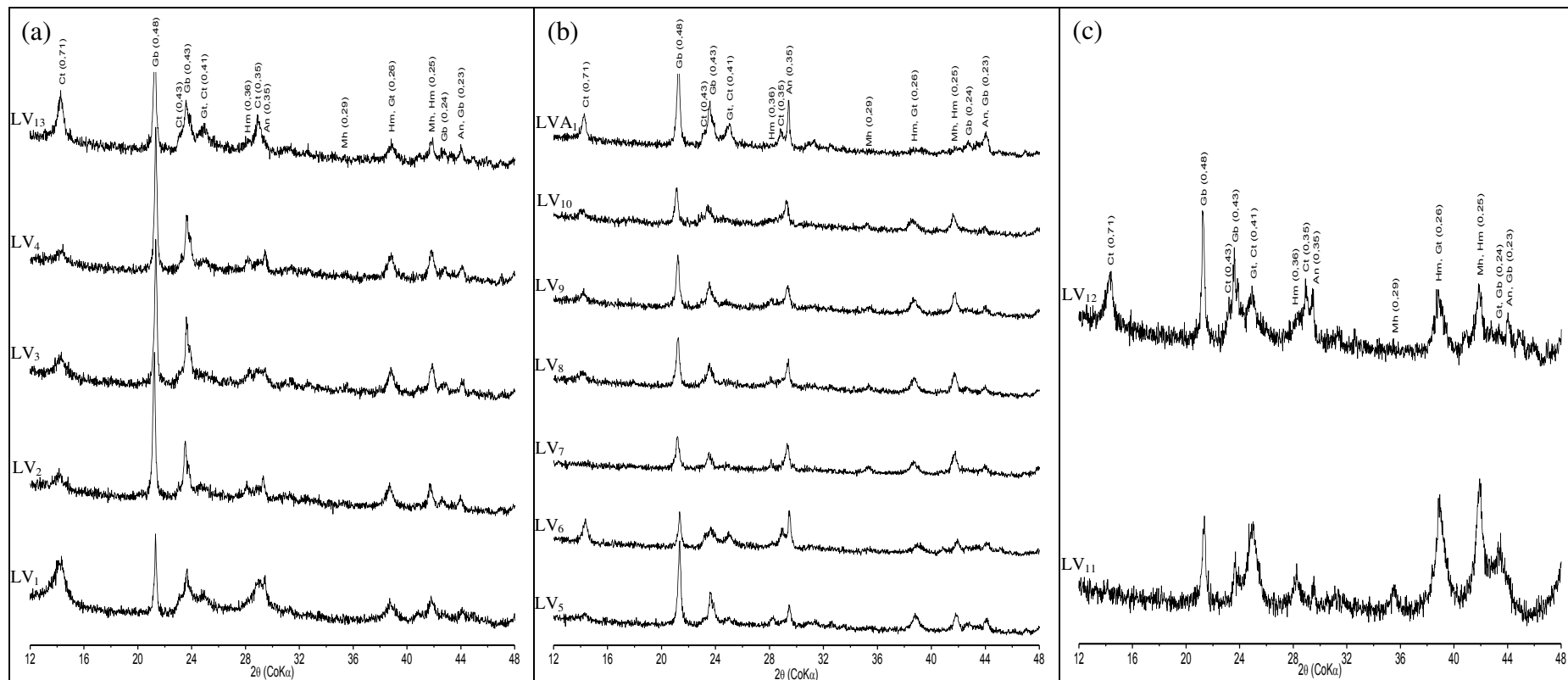


Figura 4. Difratogramas de raios X da fração argila (lâmina orientada) dos solos desenvolvidos: (a) de basalto (LV₁, LV₂, LV₃, LV₄) e gabro (LV₁₃), (b) de tufito (LV₅, LV₆, LV₇, LV₈, LV₉, LV₁₀, LVA₁) e (c) de itabirito (LV₁₁) e anfibolito (LV₁₂). Ct - caulinita; Gb - gibbsita; Gt - goethita; Hm - hematita; An - anatásio; Mh - maghemita. Os números entre parênteses correspondem a distancia interplanar (d) em nanômetros (nm), expresso em duas casas decimais.

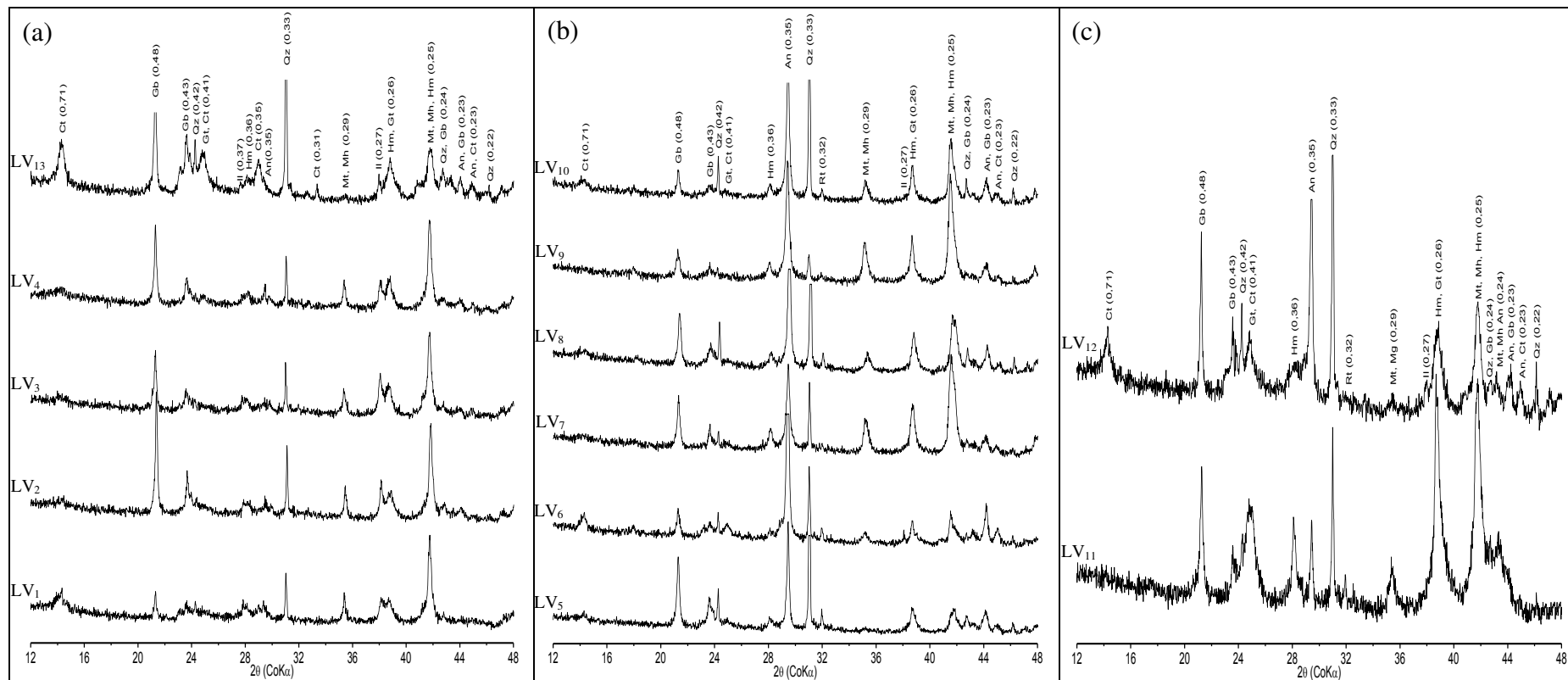


Figura 5. Difratoformas de raios X da fração silte (montagem em pó) dos solos desenvolvidos: (a) de basalto (LV₁, LV₂, LV₃, LV₄) e gabro (LV₁₃), (b) de tufito (LV₅, LV₆, LV₇, LV₈, LV₉, LV₁₀, LVA₁) e (c) de itabirito (LV₁₁) e anfibolito (LV₁₂). Ct - caulinita; Gb - gibbsita; Qz - quartzo; Gt - goethita; Il - ilmenita; Hm - hematita; An - anatásio; Rt - rutilo; Mt - magnetita; Mh - maghemita. Os números entre parênteses correspondem a distancia interplanar (d) em nanômetros (nm), expresso em duas casas decimais.

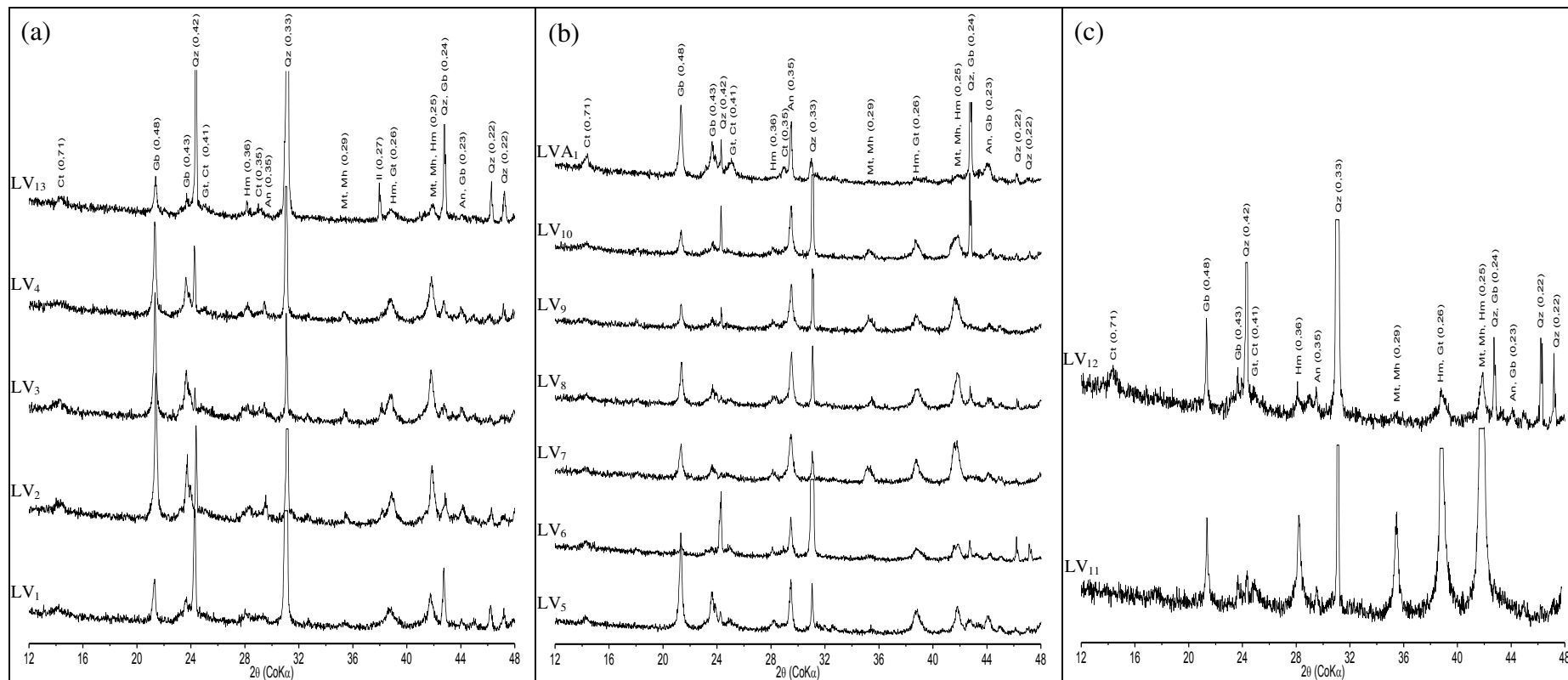


Figura 6. Difratoigramas de raios X da fração areia (montagem em pó) dos solos desenvolvidos: (a) de basalto (LV₁, LV₂, LV₃, LV₄) e gabro (LV₁₃), (b) de tufito (LV₅, LV₆, LV₇, LV₈, LV₉, LV₁₀, LVA₁) e (c) de itabirite (LV₁₁) e anfibolito (LV₁₂). Ct - caulinita; Gb - gibbsita; Qz - quartzo; Gt - goethita; Hm - hematita; An - anatásio; Mt - magnetita; Mh - maghemita; Il - ilmenita. Os números entre parênteses correspondem a distancia interplanar (d) em nanômetros (nm), expresso em duas casas decimais.

Apesar de não ser claramente identificada nos difratogramas apresentados, a goethita não foi constatada apenas no LV₉ (veja capítulo 3). A análise dos reflexos relativos ao plano (104) e (110) da hematita, este último, com intensidade superior em todas as frações da maioria dos solos estudados, indica a sobreposição do pico relacionado ao plano (311) ($d = 0,252$ nm) da magnetita nas frações grosseiras (areia e silte), e da maghemita na fração argila, sobre o pico (110) da hematita. Por outro lado, a baixa intensidade dos reflexos correspondentes ao plano (220) ($d = 0,295$ nm) da maghemita na fração argila (Figura 4), contrariamente ao observado nas frações grosseiras (areia e silte) (Figuras 5 e 6), sugere que a manifestação da atração magnética nos solos estudados está principalmente relacionada à presença da magnetita, confirmando a maior expressividade magnética deste mineral (Coey, 1988).

O quartzo foi o constituinte mineral exclusivo das frações grosseiras (areia e silte) (Figuras 5 e 6), não sendo observados reflexos característicos deste mineral na fração argila (Figura 4), como constatado por Fernandes (2000) e Costa (2003) em Latossolos do Sudeste brasileiro.

Nas frações silte e areia (Figuras 5 e 6) foram identificados em todos os solos minerais comuns da fração argila, como caulinita, anatásio, goethita, hematita e gibbsita. A presença desses minerais nas frações grosseiras é um importante indicativo da alta estabilidade de microagregados destes Latossolos, mormente os mais oxidicos, que em razão da menor quantidade de caulinita e maior participação dos óxidos de Fe e Al tem-se uma maior desorganização do arcabouço estrutural, proporcionando à formação de estrutura microgranular (micropédica) muito estável e bastante resistente à dispersão (Resende, 1985; Ferreira et al. 1999; Donagemma et al. 2003).

Sabe-se da dificuldade em diferenciar magnetita e maghemita a partir dos difratogramas de raios X, tendo em vista que esses minerais apresentam estrutura cristalina similar, com seus reflexos ocorrendo muito próximos (Fontes et al., 2000). Por isso, não se descarta a presença de maghemita (mineral secundário normalmente observado na fração argila) também nas frações areia e silte, as quais, ao apresentarem nos difratogramas os picos referentes aos planos (311) e (220), sempre se associa a presença de magnetita (mineral primário geralmente presente nas frações areia e silte), ambos, principais minerais magnéticos encontrados em solos brasileiros (Fabris et al., 1997a; Fontes et al., 2000). Apenas no solo LVA₁ não foram detectados os reflexos característicos da presença dos minerais magnéticos, magnetita e, ou, maghemita (Figuras 4 e 6).

A ilmenita (FeTiO_3), mineral litogenético praticamente isoestrutural com a hematita, constituído por proporções iguais de Fe^{2+} e Ti^{4+} em sua estrutura (Eggleton et al., 1988; Kampf & Curi, 2000), apresentou reflexo claramente identificado na fração areia dos solos de basalto e gabro, e possivelmente sobreposto pelo pico correspondente ao plano (104) da hematita, em razão da maior largura de base observada, em alguns solos de tufito e no de anfibolito, sem indícios de sua presença no solo de itabirito (LV_{11}) (Figura 6). O mesmo comportamento foi observado na fração silte, no entanto, com reflexos ainda mais expressivos nos solos de basalto (LV_1 , LV_2 , LV_3 e LV_4), gabro (LV_{13}), anfibolito (LV_{12}) e no solo LV_6 originado de tufito (Figura 5). Nesta fração também foi identificado o pico referente ao plano (110) do mineral rutilo (TiO_2), bem evidente nos solos LV_5 , LV_6 , LV_8 , LV_{10} e LV_{11} , e pouco expressivos nos LV_7 e LV_9 .

A caracterização mineralógica realizada no presente trabalho está condizente com o observado por outros autores (Carmo et al. 1984; Curi & Franzmeier, 1987; Fontes & Weed, 1991; Fontes, 1992; Ker, 1995; Fernandes, 2000; Fontes et al.; 2000; Costa, 2003; Carvalho Filho, 2008; Rolim Neto et al. 2009) no estudo de Latossolos do Brasil.

3.6. Suscetibilidade magnética

As amostras de horizontes B dos Latossolos estudados apresentaram uma grande variação na suscetibilidade magnética (χ_{BF}) em todas as frações analisadas (Quadro 6). Além da influência litológica (Lu, 2000; Lu, 2003; Hanesch et al., 2007; Silva et al., 2010), outros fatores como pedogênese (Lu et al., 2008; Lu et al., 2012) e condições de pedoambientes mais úmidos (Curi & Franzmeier, 1984) podem, de certa forma, estar contribuindo para diferenciação destes solos, no que se refere às proporções dos componentes mineralógicos responsáveis por suas propriedades magnéticas, sobretudo magnetita e, ou, maghemita (Resende, 1976; Resende et al. 1988; Fabris et al. 1997a; Fontes et al. 2000).

Os maiores valores de χ_{BF} na fração TFSA foram observados para os solos de basalto, com exceção do LV_1 , e para o solo de itabirito (LV_{11}) (Quadro 6). Resultados semelhantes foram encontrados por Resende et al. (1988), em que os resultados de χ_{BF} em solos de basalto (Latosolos Roxos) foram superiores aos de origem itabirítica (Latosolo Ferrífero). Silva et al. (2010) estudando solos do Estado do Paraná, encontram valores de χ_{BF} entre 1.000 e $7.800 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ em solos formados a partir

Quadro 6. Valores de suscetibilidade magnética (χ_{BF}) e de frequência dependente (χ_{FD}) da suscetibilidade magnética por unidade de massa para os solos estudados

Perfil	Material de origem	χ_{BF}			χ_{FD}		
		TFSA	Areia	Argila	TFSA	Areia	Argila
		----- $10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ -----			----- % -----		
LV ₁	Basalto	4325	1603	2643	6,9	2,8	13,5
LV ₂	Basalto	7034	4914	5790	10,3	8,5	14,0
LV ₃	Basalto	7314	6541	5809	10,2	7,1	14,8
LV ₄	Basalto	6799	4810	5108	9,5	5,8	14,2
LV ₅	Tufito	3733	3024	3684	16,8	6,3	15,6
LV ₆	Tufito	1123	2397	717	10,2	0,3	15,0
LV ₇	Tufito	5646	12996	10301	5,6	2,5	9,3
LV ₈	Tufito	4448	8442	7865	10,1	2,8	10,6
LV ₉	Tufito	5324	11628	13276	6,0	2,7	9,3
LV ₁₀	Tufito	3446	6483	7752	10,4	1,8	12,3
LV ₁₁	Itabirito	7171	18889	13819	5,8	2,2	9,8
LV ₁₂	Anfibolito	1474	2072	1323	12,2	1,9	15,7
LV ₁₃	Gabro	2458	1182	2638	17,3	1,6	16,0
LVA ₁	cober. sobre Tufito	183	775	85	7,7	3,7	10,2

do intemperismo de rochas ígneas (basalto e diabásio) da formação Serra Geral. No caso do LV₁, a mistura com sedimentos da planície Sul-Americana (retrabalhamento), alterando as proporções dos minerais diamagnéticos (caulinita) e ferrimagnéticos (magnetita e maghemita), pode ser o motivo do menor valor de χ_{BF} encontrado entre os solos de basalto, o que é indicado pelo maior valor de K_i observado neste solo (Quadro 3).

Assim como também relatado por Curi & Franzmeier (1987), o maior valor de χ_{BF} observado na fração areia do solo LV₁₁, derivado de itabirito, provavelmente deve estar relacionado ao maior conteúdo de magnetita presente nesta fração em relação aos demais solos estudados.

A correlação significativa ($r = 0,94^{**}$) encontrada entre os valores de χ_{BF} das frações areia e argila indicam que a maghemita nos solos estudados é formada a partir da oxidação da magnetita e o mesmo ocorre para suas formas titano-estruturais. Esta afirmativa é condizente com a natureza dos materiais de origem, todos supostamente com magnetização espontânea elevada.

Desta forma, os menores valores de χ_{BF} constatados nos solos LV₆ e LVA₁ (Quadro 6), podem ser explicados pela variação do material de origem, apresentando

influência tanto de sedimentos da cobertura detrítica laterítica, quanto de tufito (maior no LV₆). Outro aspecto seria a dissolução preferencial da maghemita em detrimento à hematita em solos sob condições pedoclimáticas mais úmidas ou com restrições de drenagem, promovendo a redução acentuada da χ_{BF} tanto na fração argila quanto nas outras frações (Curi & Franzmeier, 1984). Esta afirmativa é suportada pelos maiores matizes (> 2,5 YR) desses solos, chegando a 5 YR no LVA₁, o qual apresentou valores de χ_{BF} mais baixos em todas as frações estudadas.

Apesar de não ter sido verificada a presença dos minerais ferrimagnéticos magnetita e, ou, maghemita por difratometria de raios X no solo LVA₁ (Figuras 4 e 6), a partir da medida de χ_{BF} (Quadro 6), foi possível constatar indícios da presença destes no referido solo. Como também, sugerir a provável expressão magnética de partículas de hematita finamente divididas. Porém, especular tal possibilidade em condições onde a goethização é favorecida parece ser incoerente, neste caso, é mais sensato admitir a maior estabilidade da magnetita e maghemita, condicionando sua permanência mesmo em pequenas quantidades no solo LVA₁. Ker (1995) sugere que essa estabilidade está provavelmente relacionada à maior substituição isomórfica do Fe por Ti na estrutura destes minerais, o que parece proceder bem para solos de tufito (Fabris et al., 1994, 1995, 1997a,b; Fabris & Coey, 2002). Em suma, essas observações revelam que as medidas de χ_{BF} são mais sensíveis à detecção de minerais ferrimagnéticos, quando comparadas à difratometria de raios X (Ker, 1995; Silva et al. 2010).

Os teores de Fe₂O₃ e Fe₂O₃+TiO₂ obtidos pela digestão sulfúrica apresentaram correlações significativas a 1 % de probabilidade com os valores de χ_{BF} , e o modelo linear de regressão adaptou-se bem a esta relação (Figura 7), e isto, reflete a importância do material de origem na manifestação das propriedades magnéticas dos solos estudados (Lu, 2000; Lu, 2003; Hanesch et al., 2007; Silva et al., 2010). No entanto, deve-se ressaltar que os solos com baixos teores de Fe₂O₃, mesmo vermelhos, e os amarelos, independentes dos teores de Fe₂O₃, em geral, sempre apresentarão baixa suscetibilidade magnética (Resende et al., 1988). Correlações significativas entre os teores de Fe obtidos por digestão sulfúrica e os valores de χ_{BF} também foram relatadas por outros autores (Ker, 1995; Costa, 2003; Silva et al. 2010). A utilização do Ti nestas relações (Figura 7) sugere a influência das formas de óxidos de ferro ferrimagnéticas, como a titanomagnetita e a titanomaghemita na manifestação das propriedades magnéticas dos solos, principalmente nos desenvolvidos de tufito (Fabris et al., 1994, 1995, 1997a,b; Fabris & Coey, 2002). Além disso, ao observar de óxidos de titânio (anatásio e rutilo)

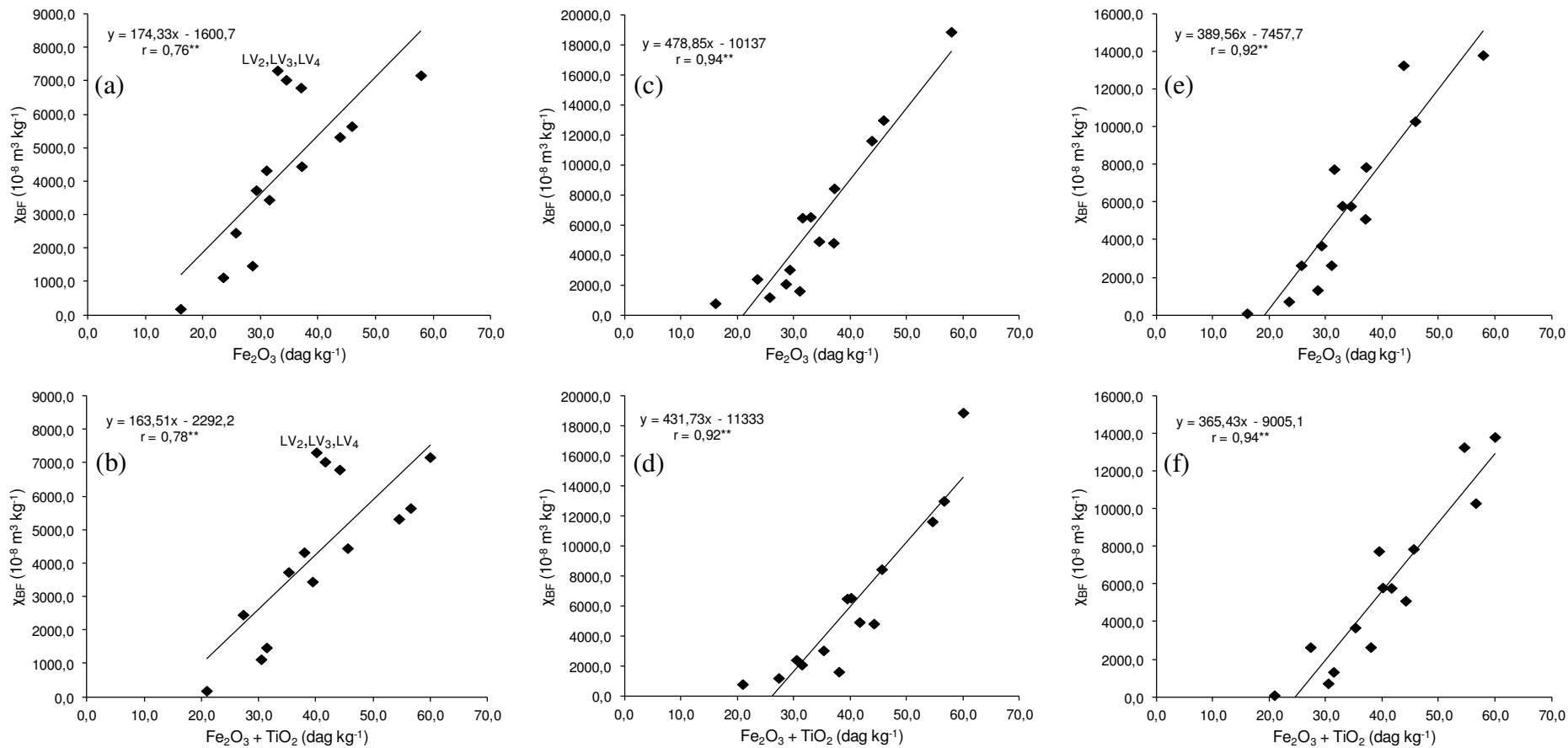


Figura 7. Suscetibilidade magnética (χ_{BF}) determinada nas frações TSFA (a, b), areia (c, d) e argila (e, f) em função dos teores de Fe e Ti obtidos por digestão sulfúrica na fração TFSA dos horizontes B dos solos selecionados. * e ** correspondem a significância de 5 e 1 %, respectivamente.

na fração magnética de Latossolos brasileiros, Fontes (1992) sugeriu que a suscetibilidade magnética positiva desses minerais, por não serem considerados paramagnéticos, deve-se à presença de Fe estrutural ou íntima associação com óxidos de ferro.

A partir dos resultados observados (Quadro 6), depreende-se que a utilização “per si” da χ_{BF} para separação de Latossolos Vermelhos desenvolvidos de itabirito daqueles originados de rochas básicas é praticamente impossível, pois o solo é um sistema complexo e exige uma avaliação cuidadosa dos fatores que controlam as propriedades magnéticas do meio amostrado. Hanesch et al. (2007), a partir de estudos com solos australianos, afirmam que há casos em que o material de origem é a principal influência (litológica), outros em que a influência do tipo de solo (pedológica) é claramente dominante, e também existem casos em que as duas influências não podem ser separados. Isso reflete a utilidade da desta variável na transferência de informações sobre as propriedades magnéticas do material de origem e, ou, processos poligenéticos atuantes nos pedoambientes, entretanto, independente da fração analisada seu uso para diferenciação de Latossolos Vermelhos em níveis categóricos elevados é inviável, podendo, talvez, ser indicada como critério auxiliar para separação de Latossolos Vermelhos férricos ou perférricos em mais ou menos magnéticos nos níveis categóricos mais baixos.

A suscetibilidade magnética dos óxidos de ferro ferrimagnéticos também é influenciada pelo tamanho de partícula (Costa et al. 1999; Dearing, 1999). Partículas ferrimagnéticas pequenas ($< 1 \mu\text{m}$), por apresentarem apenas um domínio magnético, são chamadas superparamagnéticas, como é o caso da maghemita presente na fração argila dos solos (Costa et al., 1999). Por outro lado, partículas ferrimagnéticas maiores, como a magnetita, podem apresentar magnetização múltipla, isto é, possuem multidomínios magnéticos (Dearing, 1999), as quais recebem a denominação de partículas de multidomínios. A presença de partículas ferrimagnéticas superparamagnéticas (SP) ou de multidomínios (MD) nas amostras são verificadas pela frequência dependente da suscetibilidade magnética (χ_{FD}), que é obtida pela medida em diferentes frequências de campo magnético externo (Maher, 1998; Dearing, 1999). A χ_{FD} é muito importante na estimativa da proporção de magnetita e maghemita presentes nas amostras, e, conseqüentemente, no entendimento dos processos pedogenéticos e das condições edafoclimáticas atuantes sobre os solos estudados. De acordo com Dearing (1999), amostras com $\chi_{FD} < 2 \%$ indicam a presença predominante de minerais de grãos

de multidomínios ($SP < 10 \%$); χ_{FD} entre 2 e 10 %, correspondem a uma mistura de partículas de multidomínios e superparamagnéticas; e por fim, valores da χ_{FD} entre 10 e 14 % indicam predominância de partículas superparamagnéticas ($SP > 75 \%$).

Os valores de χ_{FD} também variaram bastante entre as amostras independentes da fração analisada (Quadro 6), com médias de 9,9, 3,6 e 12,9 % para as frações TFSA, areia e argila, respectivamente. Na fração TFSA, observaram-se valores da χ_{FD} acima de 14 % apenas nos solos LV₅ e LV₁₄, que segundo Dearing (1999) são atribuídos a erros analíticos, mas, provavelmente tal fato deve ser decorrente do grande teor de partículas SP, comuns em solos de rochas básicas (Silva et al. 2010). Desta forma, em razão da elevada proporção destas partículas na fração argila, observaram-se valores da χ_{FD} acima de 14 % em vários solos. A tendência de valores da χ_{FD} próximos a 2 % foi constatada na fração areia, o que indica a maior proporção de partículas MD, no entanto, quase todos os solos de basalto (LV₂, LV₃ e LV₄) e um de tufito (LV₅) apresentaram valores bem superiores.

A tendência de altos valores de χ_{FD} observados na fração TFSA, indicam a mistura de partículas MD e SP decorrentes da presença expressiva de magnetita nos solos estudados oriundos dos diferentes materiais de origem estudados (Maher, 1986, Fabris & Coey, 2002). Nesse caso, o intemperismo da magnetita de domínios múltiplos e neoformação da magnetita secundária superparamagnética estariam contribuindo para elevação dos valores de χ_{FD} nos solos (Costa et al., 1999; Dearing, 1999).

Os cálculos dos coeficientes de correlação de Pearson observados a seguir foram realizados desconsiderando-se a amostra LVA₁, em razão da maior influência do fenômeno de goethitização (xantização) nos valores de χ_{BF} e χ_{FD} .

Correlações significativas e positivas entre os valores de χ_{FD} da fração argila e teores de argila ($r = 0,85^{**}$) e de Al₂O₃ obtido pela digestão sulfúrica ($r = 0,81^{**}$) foram verificadas. Lu (2000) e Lu et al. (2008) observaram relação significativa e positiva entre os valores de χ_{FD} e alguns índices de intemperismo, como teor de argila, Fe_d e relação Fe_d/Fe_t, o que evidencia a utilização da χ_{FD} como indicador pedogenético. No entanto, a correlação significativa e negativa ($r = -0,63^{*}$) observada na fração argila entre os valores de χ_{FD} e Fe_d das amostras de horizontes B dos solos estudados, sugere que a magnetita ainda exerce papel dominante na expressão magnética dos solos estudados. A correlação negativa ($r = -0,90^{**}$) entre os valores de χ_{BF} e χ_{FD} na fração argila também confirmam tal argumento.

Segundo Lu et al. (2008) a χ_{BF} não é um bom indicador pedogenético em solos desenvolvidos de rochas básicas com elevada suscetibilidade magnética, como o basalto, pois com a evolução do solo observa-se reduções acentuadas dos valores de χ_{BF} . De acordo com o modelo explicativo gerado pelo autor, após a liberação da magnetita a partir do material de origem, esta é oxidada e convertida em maghemita, que, com o desenvolvimento pedogenético do solo pode ser transformada em hematita (Torrent et al. 2006). Em contraste ao relatado por Lu et al. (2008), foram constadas correlações positivas entre os valores de χ_{BF} das frações areia ($r = 0,85^{**}$) e argila ($r = 0,76^{**}$) e os valores de Fe_d . Em adição a esses resultados, a correlação significativa e negativa ($r = -0,92^{**}$) verificada entre os valores de χ_{BF} da fração argila e teor de argila, ratifica ainda mais, a expressividade da magnetita na manifestação das propriedades magnéticas dos solos estudados. Desta forma, é aceitável a ideia de que estes solos, em termos de constituintes mineralógicos ferrimagnéticos, encontram-se em desenvolvimento pedogenético intermediário. Esse fato pode ter implicações decisivas nos teores de elementos traço dos solos.

3.7. Análise química total

Os teores totais dos elementos Mg, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn obtidos nas frações TFSA, areia, silte, argila e na fração magnética da areia (separada com imã de mão) são mostrados no quadro 7. Os conteúdos verificados para a maioria dos elementos analisados estão dentro dos limites normalmente encontrados em solos (Alloway, 1990). Embora com variações consideráveis independente da fração analisada, é possível observar algumas tendências gerais entre os solos estudados no que se refere ao conteúdo total desses elementos, sugerindo, portanto uma forte relação com o material de origem, conforme também verificados em outros trabalhos (Curi & Franzmeier, 1987; Ferreira et al. 1994; Ker, 1995; Oliveira et al., 2000; Costa, 2003; Marques et al., 2004; Rolim Neto et al., 2009).

Observaram-se tendências de maiores valores do somatório dos teores totais de elementos traço (Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn) (Quadro 7) para os solos derivados de tufito (LV₇, LV₉) e de gabro (LV₁₃), em geral, destacando-se as concentrações totais dos elementos Cr, Mn e Ni. Para os demais solos desenvolvidos de tufito, verificaram-se nas amostras LV₈ e LV₁₀ valores do somatório dos teores totais de metais traço próximos aos encontrados nos solos de basalto, sendo os menores conteúdos observados nos solos

Quadro 7: Resultados do ataque total na TFSA, areia, silte e argila e na fração magnética da areia dos solos estudados

Perfil	Mg	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	$\Sigma^{1/}$
----- mg kg ⁻¹ -----									
TFSA									
LV ₁	1816	125	n.d.	291	1581	34	7	160	2197
LV ₂	296	132	217	219	1569	66	13	104	2319
LV ₃	1187	131	111	195	1503	61	14	113	2129
LV ₄	687	113	367	197	1613	82	22	100	2494
LV ₅	813	113	461	89	206	31	63	n.d.	963
LV ₆	524	132	489	109	286	62	47	n.d.	1125
LV ₇	4809	275	928	184	2461	191	63	84	4186
LV ₈	2079	183	677	139	1326	112	62	33	2533
LV ₉	5218	354	789	295	4553	304	64	127	6487
LV ₁₀	2708	194	620	170	1708	142	41	32	2906
LV ₁₁	n.d.	23	96	n.d.	597	n.d.	92	58	865
LV ₁₂	659	42	898	122	438	76	20	30	1625
LV ₁₃	1581	64	2468	106	1313	469	32	44	4496
LVA ₁	195	106	320	38	95	27	28	n.d.	614
Fração Areia									
LV ₁	570	68	n.d.	138	1175	n.d.	15	n.d.	1395
LV ₂	142	257	294	235	2359	48	22	22	3238
LV ₃	1370	106	157	202	1861	55	34	105	2520
LV ₄	566	196	553	177	2134	55	13	n.d.	3128
LV ₅	660	8	628	80	85	30	72	n.d.	902
LV ₆	821	56	1536	46	91	47	23	n.d.	1799
LV ₇	7108	250	2275	130	2917	278	66	28	5945
LV ₈	2231	118	1960	89	1223	127	50	n.d.	3567
LV ₉	5505	387	1095	187	5479	284	51	35	7519
LV ₁₀	3394	120	1085	115	1696	114	29	n.d.	3160
LV ₁₁	n.d.	2	62	13	574	n.d.	84	10	744
LV ₁₂	n.d.	30	597	109	587	29	n.d.	n.d.	1352
LV ₁₃	226	263	1235	76	3463	525	n.d.	6	5570
LVA ₁	232	38	634	46	n.d.	22	36	n.d.	777

^{1/} Σ = somatório das concentrações totais dos elementos Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn; n.d. não detectado.

Quadro 7: Resultados do ataque total na TFSA, areia, silte e argila e na fração magnética da areia dos solos estudados (CONTINUAÇÃO)

Perfil	Mg	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	$\Sigma^{1/}$
----- mg kg ⁻¹ -----									
Fração Silte									
LV ₁	3214	348	n.d.	321	3818	32	11	555	5085
LV ₂	976	291	196	180	2984	55	10	449	4166
LV ₃	2445	334	161	162	3499	63	8	432	4660
LV ₄	1098	277	392	191	3768	61	14	456	5160
LV ₅	1811	238	611	41	416	33	21	94	1454
LV ₆	3284	418	974	54	969	65	16	195	2690
LV ₇	7006	323	961	159	3289	222	57	225	5236
LV ₈	3950	345	967	60	1527	103	29	142	3174
LV ₉	7186	439	905	214	4556	264	46	232	6656
LV ₁₀	5655	356	995	114	2415	129	36	133	4177
LV ₁₁	n.d.	51	59	n.d.	897	n.d.	59	160	1226
LV ₁₂	1358	156	983	165	1748	66	5	366	3490
LV ₁₃	4079	92	4746	137	1542	468	36	232	7252
LVA ₁	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fração Argila									
LV ₁	1218	40	n.d.	275	662	31	9	56	1072
LV ₂	57	40	104	194	589	56	15	18	1017
LV ₃	477	26	14	173	375	43	16	6	653
LV ₄	436	35	109	175	492	76	18	6	911
LV ₅	452	53	152	92	117	19	45	n.d.	477
LV ₆	142	74	124	109	130	52	37	n.d.	526
LV ₇	860	139	69	195	1107	114	67	33	1723
LV ₈	1017	88	138	157	827	87	57	38	1391
LV ₉	947	162	55	328	3046	268	68	97	4024
LV ₁₀	1135	96	120	211	733	134	59	44	1397
LV ₁₁	n.d.	10	23	n.d.	49	n.d.	68	51	201
LV ₁₂	591	19	588	111	74	69	19	14	893
LV ₁₃	987	10	1359	99	279	331	21	36	2134
LVA ₁	117	62	133	39	21	20	19	n.d.	294

^{1/} Σ = somatório das concentrações totais dos elementos Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn ; n.d. não detectado; - não determinado.

Quadro 7: Resultados do ataque total na TFSA, areia, silte e argila e na fração magnética da areia dos solos estudados (CONTINUAÇÃO)

Perfil	Mg	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	$\Sigma^{1/}$
----- mg kg ⁻¹ -----									
Fração magnética da Areia									
LV ₁	822	128	47	231	1743	17	18	50	2234
LV ₂	89	176	472	185	1576	56	4	26	2496
LV ₃	1225	327	210	215	2449	68	2	92	3363
LV ₄	728	118	891	135	1499	67	11	12	2733
LV ₅	841	139	789	71	154	35	47	n.d.	1235
LV ₆	2772	101	3235	72	466	113	53	n.d.	4040
LV ₇	8187	332	2238	115	3173	307	42	31	6237
LV ₈	3981	313	2268	61	2003	164	38	n.d.	4846
LV ₉	7737	376	1283	184	5962	334	53	60	8252
LV ₁₀	6505	205	1847	121	2935	206	42	n.d.	5356
LV ₁₁	n.d.	10	81	10	868	n.d.	100	11	1079
LV ₁₂	n.d.	94	2706	160	1674	100	19	103	4856
LV ₁₃	407	169	3290	102	2798	474	11	17	6860
LVA ₁	2560	68	4327	314	357	98	102	n.d.	5265

^{1/} Σ = somatório das concentrações totais dos elementos Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn; n.d. não detectado.

LV₅ e LV₆. Estas constatações elucidam a composição química diferenciada dos solos derivados de tufito, coerentes com a natureza friável, porosa e muito heterogênea desta rocha (Ferreira et al., 1994; Carvalho Filho, 2008; Rolim Neto et al. 2009). No que se refere à amostra LV₁₃, originada de gabro, o maior conteúdo de elementos traço do material de origem, e, ou, possíveis contribuições externas nos teores desses elementos pode ser o motivo das elevadas concentrações totais observadas. Os solos de basalto apresentaram concentrações totais para a maioria dos elementos analisados dentro da média observada para solos do Cerrado (Marques et al., 2004), com tendência de valores do conteúdo total de elementos traço semelhantes em todas as frações estudadas, refletindo desta forma, a maior homogeneidade do material de origem. Por outro lado, como também evidenciado por Ferreira et al. (1994), a fração silte demonstrou-se uma grande depositária dos elementos Zn e Co em todos solos estudados.

De acordo com Marques et al. (2004) com o desenvolvimento pedogenético, em condições de boa drenagem e pH ácido, os elementos traço se comportam de forma semelhante aos elementos principais onde os elementos monovalentes e bivalentes são lixiviados, ao passo que os elementos trivalentes, tetravalentes e pentavalentes se

acumulam nos solos mesmo após longo período intemperismo e lixiviação. Este fato justificaria a permanência do Cr^{3+} , mas não o faz para Ni^{2+} e Mn^{4+} (ou Mn^{3+}). Contudo, tanto o Mn quanto o Ni e Cr, podem substituir isomorficamente o Mg na estrutura de minerais máficos de alta temperatura (Wilson & Berrow, 1978), mostrando-se elevados mesmo em solos bastante desenvolvidos como os Latossolos.

Analisando-se separadamente as frações (Quadro 7), verificou-se a tendência de maiores valores do somatório das concentrações totais dos elementos traço nas frações grosseiras (areia e silte), principalmente no separato magnético da areia. Sabe-se que a fração areia e silte representa a médio e longo prazo, a reserva de elementos do solo, especialmente os elementos traço (Oliveira et al., 2000). Contudo, deve-se ressaltar que a simples presença de maiores quantidades totais destes elementos não significa pronta disponibilidade para as plantas. É válido pensar, entretanto, que no estabelecimento das condições de equilíbrio solo-solução, após a absorção pelas plantas, os solos com maiores quantidades destes elementos apresentarão maior velocidade de reposição. A este respeito, Tiller (1980) menciona ser limitada a predição de disponibilidade de micronutrientes para as plantas, baseando-se na análise química total, não sendo rara a constatação de casos de correlações negativas.

A fração argila mostrou os menores valores dos teores totais de elementos traço (Quadro 7), indicando claramente que durante a transformação/neoformação dos minerais esses elementos são parcialmente perdidos.

Os teores de Mg obtidos pela extração multiácida (ataque total) (Quadro 7), em geral, foram maiores nos solos derivados de tufito. Com a exclusão das amostras LV₁₁ e LV₁₂, constatou-se de correlação significativa e positiva ($r = 0,91^{**}$) entre o conteúdo de Mg obtido na fração areia e os valores de suscetibilidade magnética determinados na mesma fração. Este fato indica a influência do material de origem, sobretudo dos tufitos, no conteúdo deste elemento nos solos, e sugere a ocorrência de magnetita altamente substituída por Mg conforme relatado por Fabris et al. (1997b) no estudo de rocha tufítica e por Silva et al. (2005) ao analisar dois perfis de solos originados de tufito da Região do Alto Paranaíba. Este mineral é chamado de Mg-magnetita e também é precursor na Mg-maghemita (Fabris et al., 1997b), ou ainda, segundo Silva et al. (2005) é denominado de magnesioferrita e também seria precursor da maghemita e, em seguida, da hematita com o desenvolvimento pedogenético.

Os teores de Ti extraídos pelo ataque sulfúrico mostrou-se correlacionar positivamente com o somatório das concentrações totais de elementos traço (Figura 8).

Esta observação encontra-se condizentes com resultados obtidos por outros para Latossolos brasileiros (Resende et al., 1988; Ker, 1995), sugerindo portanto, a importância dos óxidos de titânio e, ou, ferro-titânio como reserva destes elementos, ou ainda, em razão do maior conteúdo de Ti em solos de rochas máficas, pode-se utiliza-lo com indicador da riqueza do material de origem no que se refere à teores de alguns elementos traço.

Quando além dos teores de Ti, levaram-se em consideração também os teores de Fe da extração sulfúrica, foi observada uma maior dispersão da relação entre seus conteúdos e as concentrações totais de elementos traço (Figura 9). No entanto, a mesma tendência de correlação positiva foi observada, confirmando a premissa de afinidade geoquímica (Krauskopf, 1972) entre o Fe e estes elementos. É interessante notar o isolamento do solo LV₁₁ (Figura 9), independente da fração analisada, indicando a pobreza do material de origem (itabirito) desse solo em relação ao conteúdo de elementos traço (Ker, 1995, Oliveira et al., 2000). Melfi et al. (1976) atribui isto ao fato do itabirito, que é uma rocha formada a partir do metamorfismo de sedimentos de óxidos de ferro altamente intemperizados e quartzo, apresentar na sua gênese um ambiente iônico muito pobre. Apesar de não indicar inexistência de afinidade geoquímica com o Fe, esta constatação revela que ela se manifesta em meio mais rico nestes metais, como é o caso das rochas máficas. Trabalhos anteriores (Curi & Franzmeier, 1987; Resende et al., 1988, Ker, 1995), tem mostrado que os solos de itabirito têm quantidades mais baixas de elementos traço. Em contraste a estas observações, Oliveira et al. (2000) mostraram que solos derivados de itabirito podem apresentar conteúdos consideráveis de alguns elementos traço e, nesta mesma linha, Costa (2003) verificou grande variação no somatório de seus teores analisados na fração TFSA, chegando até 3.906 mg kg⁻¹ em um Latossolo Vermelho perférrico. Portanto, precauções devem ser tomadas no sentido de evitar generalizações a respeito do conteúdo de elementos traço e material litogenético.

Os resultados também indicam relação entre os valores de suscetibilidade magnética (χ_{BF}) e conteúdo de elementos traço (Figuras 10 e 11) (Resende et al., 1988; Ker, 1995; Oliveira et al., 2000; Costa, 2003), e, conseqüentemente, sugere a possível correlação entre a presença de minerais ferrimagnéticos (magnetita, maghemita, e suas variações) e os teores de elementos traço (Nalovic & Segalen, 1973). Estas relações são citadas como uma tendência geral, mas não direta, pois ao observar atentamente os dados do conteúdo de elementos traço em função da χ_{BF} das frações areia e argila

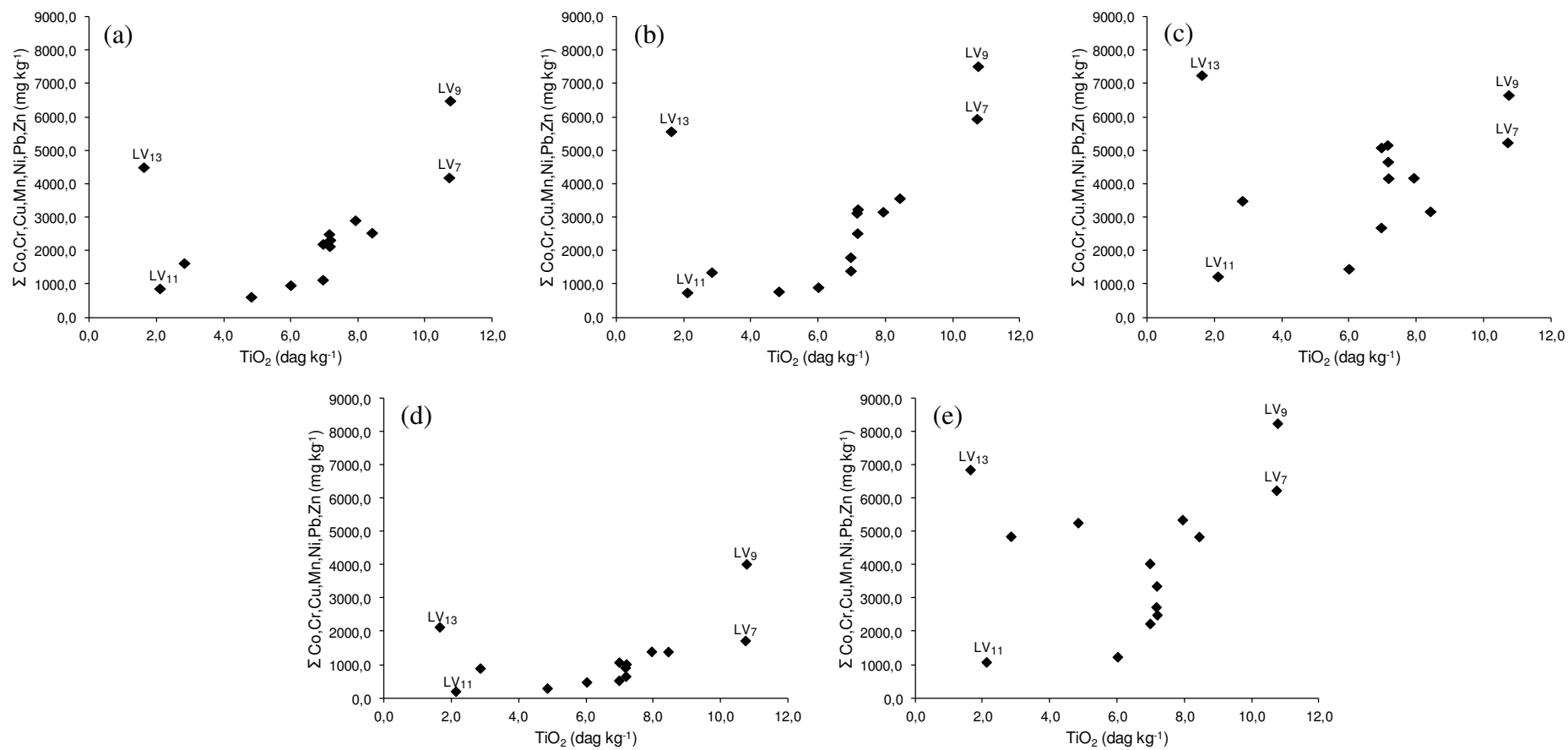


Figura 8. Somatório das concentrações totais dos elementos Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn determinados nas frações TSFA (a), areia (b), silte (c), argila (d) e fração magnética da areia (e) em função dos teores de Ti obtidos por digestão sulfúrica na fração TFSA dos horizontes B dos solos selecionados.

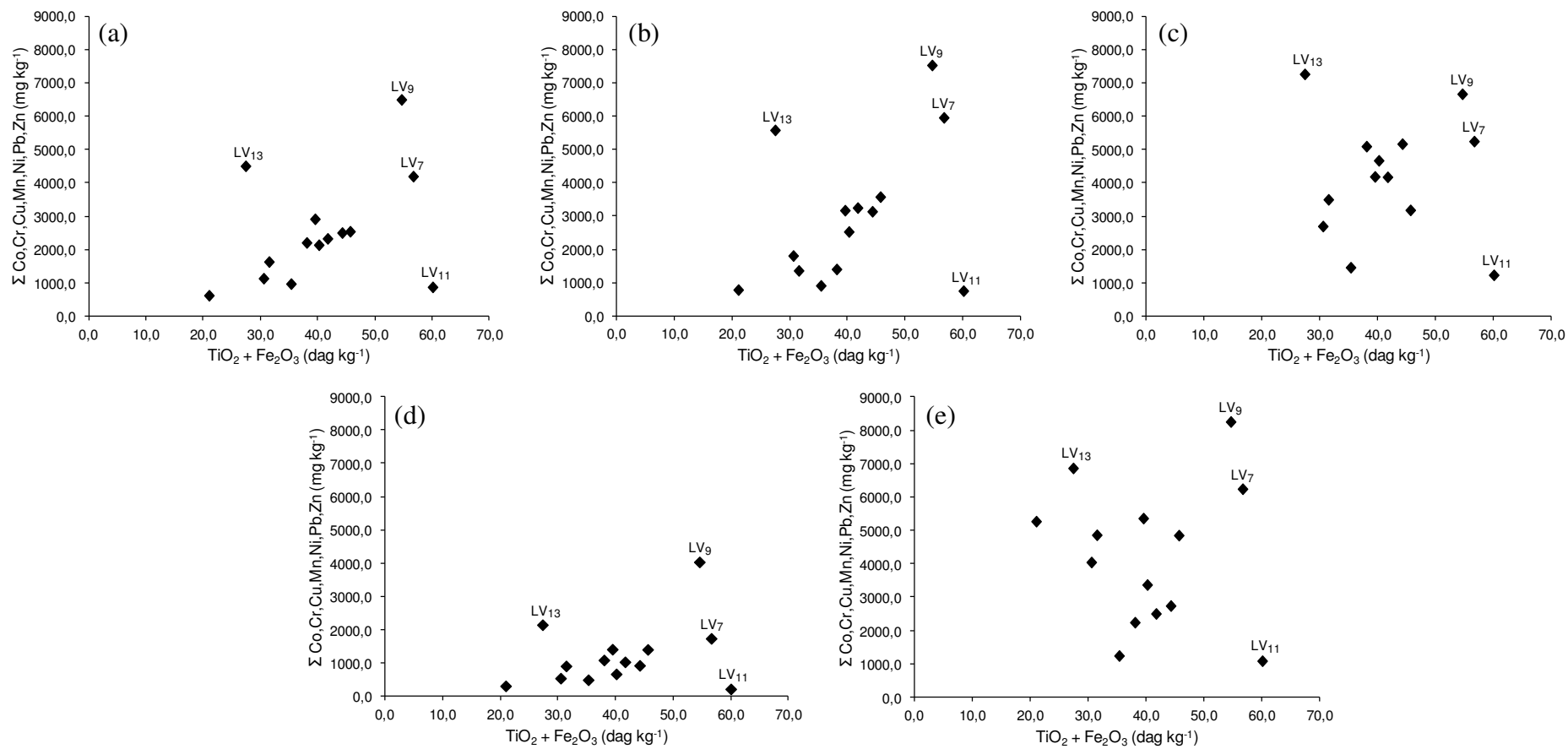


Figura 9. Somatório das concentrações totais dos elementos Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn determinados nas frações TSFA (a), areia (b), silte (c), argila (d) e fração magnética da areia (e) em função dos teores de Ti e Fe obtidos por digestão sulfúrica na fração TFSA dos horizontes B dos solos selecionados.

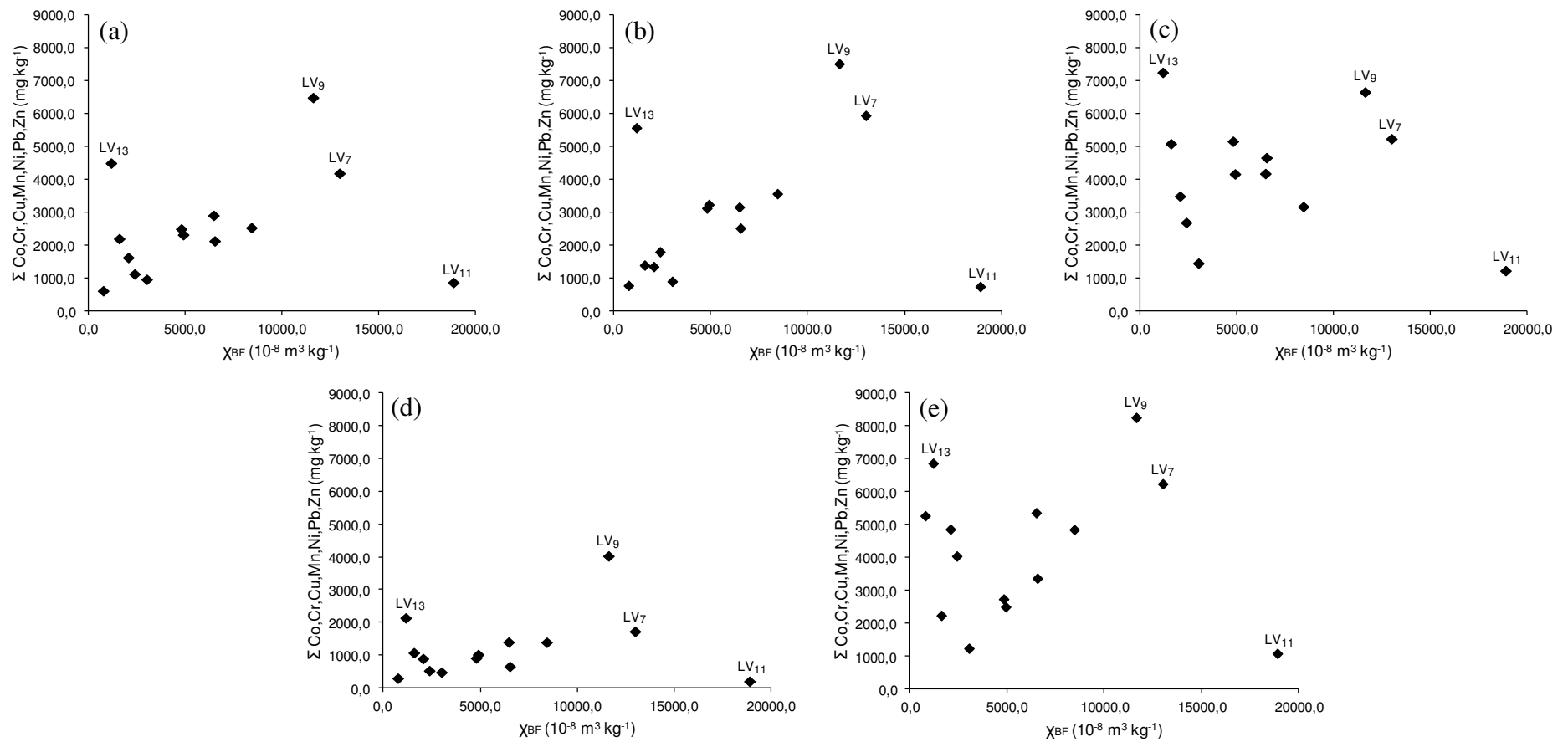


Figura 10. Somatório das concentrações totais dos elementos Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn determinados nas frações TSFA (a), areia (b), silte (c), argila (d) e fração magnética da areia (e) em função dos valores de suscetibilidade magnética (χ_{BF}) na fração areia dos horizontes B dos solos selecionados.

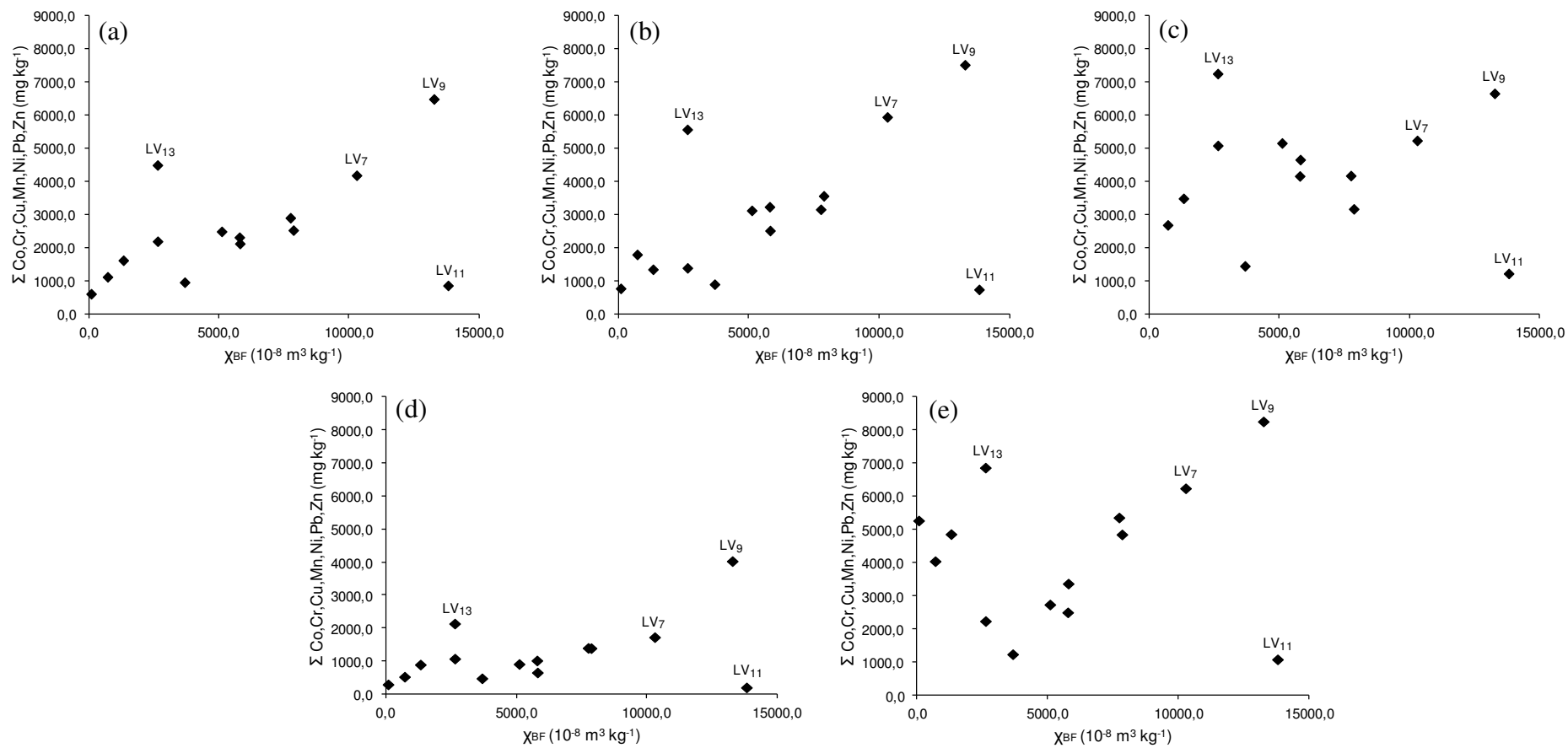


Figura 11. Somatório das concentrações totais dos elementos Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn determinados nas frações TSFA (a), areia (b), silte (c), argila (d) e fração magnética da areia (e) em função dos valores de suscetibilidade magnética (χ_{BF}) na fração argila dos horizontes B dos solos selecionados.

(Figuras 10 e 11), é possível verificar as relações inversas ocorridas com os solos LV₁₁ e LV₁₃.

Correlações significativas foram observadas entre os valores de χ_{BF} determinados nas frações areia e argila e os conteúdos totais dos elementos traço (Figuras 10 e 11) e confirmam a evidência de associações geoquímicas entre metais traço e minerais ferrimagnéticos a partir de rochas máficas, mas com menor intensidade para os de itabirito. Portanto, depreende-se que os minerais ferrimagnéticos presentes em rochas ígneas, como o basalto e gabro, e ígnea/sedimentar como o tufito, são mais ricos em elementos traço quando comparados aos mesmos minerais presentes em rochas metamórficas como o itabirito e anfibolito. Oliveira et al. (2000) também relataram melhores associações geoquímicas entre o conteúdo de elementos traço e os minerais ferrimagnéticos presentes em basalto e diabásio quando comparado aos mesmos minerais presentes em itabirito. Nesta mesma linha Curi & Franzmeier (1987), trabalhando com solos derivados de basalto e itabirito, indicou que, os elementos traço podem estar associados com grãos de magnetita. Neste sentido, Nolovic & Segalen (1973) em estudo comparativo da composição química de uma série de minerais, verificou que a magnetita poderia conter quatro vezes mais Mn, Cr, Ni, Co e Zn que augita ou olivina e em torno de 25 vezes mais que hematita e goethita.

Desta forma, mesmo em solos altamente intemperizados como os Latossolos, produto de sua intensa pedogênese, o material de origem pode ter um importante papel e influenciar no comportamento destes solos no que se refere ao conteúdo de elementos traço (Curi & Franzmeier, 1987; Oliveira et al., 2000).

4. CONCLUSÕES

- A subestimação da proporção de argila pode dificultar o enquadramento taxonômico dos Latossolos Vermelhos em nível de grandes grupos (3º nível categórico), onde solos que deveriam ser enquadrados como ácidos serão erroneamente classificados como distróficos.
- O valor 8 para a relação molar $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ obtida pela digestão sulfúrica, mostrou ser um limite adequado para distinção de Latossolos Vermelhos desenvolvidos de itabirito daqueles derivados de tufito, basalto, diabásio, gabro e anfibólito.
- Os valores de substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} foram condizentes com os limites máximos comportados pelas estruturas da goethita e da hematita, sendo os maiores valores observados nos solos com maior influência da goethita na expressão de sua cor, indicando a participação dominante deste mineral na elevação dos valores de substituição isomórfica dos solos.
- A correlação significativa ($r = -0,58^*$) observada entre os valores de $(\text{Si}_s + \text{Al}_s)$ e os valores de Al_d , sugere que os teores Al obtidos por extrações sucessivas com DCB são predominantemente oriundos das estruturas dos óxidos de ferro, com atuação inexpressiva de outras possíveis fontes deste elemento, como gibbsita e caulinita.
- A constituição mineralógica da fração argila das amostras dos solos estudados é dada por caulinita, gibbsita, anatásio, goethita, hematita e maghemita.
- A presença de minerais comuns da fração argila também nas frações grosseiras (areia e silte) indica a elevada estabilidade da estrutura microgranular dos solos estudados.

- A correlação positiva a 1 % de significância ($r = 0,94^{**}$) encontrada entre os valores de χ_{BF} das frações areia e argila indicam que a maghemita nos solos estudados é formada a partir da oxidação da magnetita e o mesmo ocorre para suas formas titanio-estruturais.
- Os teores de Fe_2O_3 obtidos pelo ataque sulfúrico apresentaram correlação positiva ao nível de 1 % de significância com os valores de χ_{BF} , refletindo a importância do material de origem na manifestação das propriedades magnéticas dos solos estudados.
- A χ_{BF} poderia ser utilizada como critério auxiliar para separação de Latossolos Vermelhos férricos ou perférricos em mais ou menos magnéticos nos níveis categóricos mais baixos.
- Os teores de Fe_2O_3 obtidos pela digestão sulfúrica e os valores de χ_{BF} apresentaram tendências de correlação com o conteúdo de elementos traço, no entanto, não podem ser generalizadas para todos os materiais de origem.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLOWAY, B.J. The origins of the heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B.J., ed. Heavy metals in soils. Glasgow, Academic Press & Professional, p.29-39, 1990.
- ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E.; OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso do fósforo remanescente. B. Inf. Soc. Bras. Ci. Solo, 52:27-32, 2000.
- AMARAL, G. Características químicas e físicas de diferentes classes de solos da zona metalúrgica mineira e produtividade de eucalipto. Viçosa: UFV, 2000. 98p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2000.
- BARBOSA, O.; BRAUN, O.P.G.; DYER, R.C.; CUNHA, C.A.B.R. Geologia da Região do Triângulo Mineiro. Rio de Janeiro, DNPM/DFPM, 1970. 140p. (Boletim, 136)
- BENNEMA, J. Total phosphorus in relation to total carbon in Brazilian oxisols. Int. Soc. Soil. Sci., CLAMATROPS Conf., Kuala Lumpur, In press. 1980.
- BORGGGAARD, O.K. Phase identification by selective dissolution techniques. In: STUCKI, J.W.; GOODMAN, B.A. & SCHWERTMANN, U., (eds.) Iron in soils and clay minerals. Dordrecht, D. Reidel Publishing Company, p.83-98, 1988.
- BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Secretaria Geral. Projeto RADAMBRASIL. Folhas SF. 23/24 Rio de Janeiro/Vitória: geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra. Rio de Janeiro, 1983. 780p. (Levantamento de recursos naturais, 32).

- CARMO, D.N.; CURI, N.; RESENDE, M. Caracterização e gênese de Latossolos da Região do Alto Paranaíba -MG. R. Bras. Ci. Solo, 8:235-240, 1984.
- CARVALHO FILHO, A. Solos de constituição ferruginosa. In: Solos e ambientes do Quadrilátero Ferrífero (MG) e aptidão silvicultural dos Tabuleiros Costeiros. Lavras: UFLA, 2008. p. 76-155. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, 2008.
- CARVALHO FILHO, A.; CURI, N. MELO MARQUES, J.J.G.S.M.; SHINZATO, E.; FREITAS, D.A.F.; JESUS, E.A.; MASSAHUD, R.T.L.R. Óxidos de manganês em solos do Quadrilátero Ferrífero (MG). R. Bras. Ci. Solo, 35:793-804, 2011.
- COEY, J.M.D. Magnetic properties of soil iron oxides and clay minerals. In: STUCKI, J.W.; GOODMAN, B.A. & SCHWERTMANN, U., (eds.) Iron in soils and clays minerals. Dordrecht, Reidel, p.397-466, 1988.
- CORNELL, R.M. & SCHWERTMANN, U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses. Weinheim: VHC, 1996, 573p.
- 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, 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 and Clay Miner., 47:466-473, 1999.
- COSTA, S.A.D. Caracterização química, física, mineralógica e classificação de solos ricos em ferro do Quadrilátero Ferrífero. Viçosa: UFV, 2003. 71p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2003.
- CURI, N. Lithosequence and toposequence of Oxisols from Goiás and Minas Gerais State, Brazil. West Lafayette, Purdue University, 1983. 158p. (Tese de Doutorado)
- CURI, N. & FRANZMEIER, D.P. Effect of parent rocks on chemical and mineralogical properties of some Oxisols in Brazil. Soil Sci. Soc. Am. J., 51:153-158, 1987.
- CURI, N. & FRANZMEIER, D.P. Toposequence of Oxisols from the Central Plateau of Brazil. Soil Sci. Soc. Am. J., 48:341-346, 1984.

- DEARING, J. Environmental magnetic susceptibility: Using the Bartington MS2 System. 2.ed. Kenilworth, Chi Publishing, 1999. 54p.
- 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. Solo, 27: 765-772, 2003.
- EGGLETON, R.A.; SCHULZE, D.G.; STUCKI, J.W. Introduction to crystal structures of iron-containing minerals. In: STUCKI, J.W.; GOODMAN, B.A. & SCHWERTMANN, U., (eds.) Iron in soils and clay minerals. Dordrecht, D. Reidel Publishing Company, p.141-164, 1988.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro de Pesquisas Pedológicas. Mapa esquemático dos solos das regiões Norte, Meio-Norte e Centro-Oeste do Brasil. Rio de Janeiro, EMBRAPA, 1975. 553p. (Boletim Técnico, 17).
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solo. Manual de método e análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1997. 212p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Levantamento e reconhecimento de solos do Estado do Paraná. Londrina, EMBRAPA – SNLCS/SUDESUL/IAPAR, 1984. 414p. (Boletim Técnico, 57).
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3 Rio de Janeiro, 1988, Anais... Rio de Janeiro, 1988. 425p.
- FABRIS, J.D. & COEY, J.M.D. Espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe e medidas magnéticas na análise de geomateriais. In: ALVAREZ V., V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R.; BARROS, N.F.; MELLO, J.W.V.; COSTA, L.M., eds. Tópicos em

- ciência do solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2:47-102, 2002.
- FABRIS, J.D.; COEY, J.M.D.; JESUS FILHO, M.F.; SANTANA, D.P.; GOULART, A.T.; FONTES, M.P.F.; CURI, N. Mineralogical analysis of a weathering mantle derived from tuffite. *Hyperfine Interactions*, 91:751-757, 1994.
- FABRIS, J.D.; COEY, J.M.D.; QINIAN Qi; MUSSEL, W.N. Characterization of Mg-rich maghemite from tuffite. *American Mineralogist*, 80:664-669, 1995.
- FABRIS, J.D.; JESUS FILHO, M.F.; MUSSEL, W.N. COEY, J.M.D.; GOULART, A.T. Iron-rich spinels from Brazilian soils. *Hyperfine Interactions*, 110:23-32, 1997a.
- FABRIS, J.D.; MUSSEL, W.N.; COEY, J.M.D.; JESUS FILHO, M.F.; GOULART, A.T. Mg-rich iron oxide spinels from tuffite. *Hyperfine Interactions*, 10:33-40, 1997b.
- FERREIRA, M.M.; FERNANDES, B.; CURI, N. Influência da mineralogia da fração argila nas propriedades físicas de Latossolos da região Sudeste do Brasil. *R. Bras. Ci. Solo*, 23:515-523, 1999.
- FERREIRA, S.A.D.; SANTANA, D.P.; FABRIS, J.D.; CURI, N.; NUNES FILHO, E.; COEY, J.M.D. Relações entre magnetização, elementos traços e litologia de duas sequências de solos do Estado de Minas Gerais. *R. Bras. Ci Solo*, 18:167-174, 1994.
- FERNANDES, R.B.A. Atributos mineralógicos, cor, adsorção e dessorção de fosfatos em Latossolos do Sudeste brasileiro. Viçosa: UFV, 2000. 265p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2000.
- FONTES, M.P.F. Iron oxide mineralogy in some brazilian Oxisols. Raleigh: North Carolina State University, 1988, 175p. Tese (Ph.D.) - North Carolina State University, 1988.
- FONTES, M.P.F. Iron oxide-clay mineral association in Brazilian Oxisols: a magnetic separation study. *Clays Clay Miner.* 40:175-179,1992.
- FONTES, M.P.F.; BOWEN, L.H.; WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: II. Mössbauer studies. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55:1150:1155, 1991.

- FONTES, M.P.F; OLIVEIRA, T.S.; L.M. DA 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. Soc. Am. J.*, 55:1143-1149, 1991.
- GUALBERTO, V.; RESENDE, M.; CURI, N. Químicas e mineralogia de Latossolos, com altos teores de ferro, da Amazônia e do Planalto Central. *R. Bras. Ci. Solos*, 11:245-252, 1987.
- 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.
- INDA JUNIOR, A.V. & KÄMPF, N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 27:1139-1147, 2003.
- INDA JUNIOR, A.V. & KÄMPF, N. Variabilidade de goethita e hematita via dissolução redutiva em solos de região tropical e subtropical. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 29:851-866, 2005.
- JACKSON, M.L. Soil chemical analysis. Advanced course. 2nd ed. Dept. Soil Sci., Univ. of Wisconsin, Madison, WI, USA, 1979. Published by the author.
- JACKSON, M.L. Soil Clay mineralogical analysis. In: *Soil Clay Mineralogy*. Univ. North Carolina Press: Chapel Hill. 1964.
- KÄMPF, N. & CURI, N. Óxidos de ferro: Indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H. & SCHAEFER, C.E.G.R., eds. *Tópicos em ciência do solo*. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1:107-138, 2000.
- KÄMPF, N.; CURI, N.; MARQUES, J.J. Óxidos de alumínio, silício, manganês e titânio. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F., eds. *Química e mineralogia do solo*. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1:573-610, 2009.
- KÄMPF, N.; RESENDE, M.; CURI, N. Iron oxides in Brazilian Oxisols. In: **INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP:**

- CLASSIFICATION, CHARACTERIZATION AND UTILIZATION OF OXISOLS, 8., 1986, Rio de Janeiro. Proceedings. Rio de Janeiro, Embrapa, SMSS, AID, UPR, 1988. Part 1. p.71-77.
- KRAUSKOPF, K.B. Geochemistry of micronutrients. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDSAY, W.M. eds. Micronutrients in agriculture. Madison, Soil Science Society of America, p.7-40. 1972.
- KER, J.C. Mineralogia, sorção e desorção 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.
- LU, S.G. Chinese Soil Magnetism and Environments. Higher Education Press, Beijing. 2003.
- LU, S.G. Lithological factors affecting magnetic susceptibility of subtropical soils, Zhejiang Province, China. *Catena*, 40:359-373, 2000.
- LU, S.G.; CHEN, D.J.; WANG, S.Y.; LIU, Y.D. Rock magnetism investigation of highly magnetic soil developed on calcareous rock in Yun-Gui Plateau, China: Evidence for pedogenic magnetic minerals. *Journal of Applied Geophysics*, 77:39–50, 2012.
- 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. Characterization of soils by mineral magnetic measurements. *Phys. Earth Plan Inter.*, 42:76-92, 1986.
- MAHER, B.A. Magnetic properties of modern soils and Quaternary loessic Paleosols: Paleoclimatic implications. *Paleogeog., Paleoclimatol., Palaeocol.*, 173:25-54, 1998.
- MARQUES, J.J.; SCHULZE, D.G.; CURI, N.; MERTZMAN, S.A. Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils. *Geoderma*, 121:31–43, 2004.
- 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.
- MELFI, A.J.; PEDRO, G.; NALOVIC, L.; QUEIROZ NETO, J.P. Étude sur l'alteration géochimique des itabirites Du Brésil. Dissolution Du quartz et instabilité de l'hématite primaire en conditions tropicales hydrolysantes. *Cah. ORSTOM, Sér. Pédol.*, 3:179-192, 1976.
- MELO, M.E.C.C.M. & JOHAS, R.A.L. Teores de ferro, na terra fina e na argila por ataques sulfúrico e triácido e extração pelo CBD. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., Rio de Janeiro, 1988. Anais... Rio de Janeiro, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA)- SNLCS/SBCS, p.211-223, 1988.
- NALOVIC, L. & SEGALIN, P. Relations entre le fer et les elements traces de transition dans un certain nombre de mineraux ferriferes. *Cah. ORSTOM, Sér. Pedol.*, 11:181-191, 1973.
- NETTO, R.A. Influência da mineralogia da fração argila sobre propriedades físico-químicas de solos brasileiros. Viçosa: UFV, 1996. 144p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 1996.
- NORRISH, K. & ROSSER, H. Mineral phosphate. In *Soils: an Australian viewpoint*. Division of Soils, CSIRO, p. 335-361. 1983. (CSIRO: Melbourne/Academic Press: London)
- NOVAIS, R.F.; NEVES, J.C.L.; BARROS, N.F. Aspectos físico-químicos envolvidos na fixação do fósforo no solo. In: ENCONTRO NACIONAL DE ROCHA FOSFÁTICA, 5, São Paulo, 1991. Anais... São Paulo, p.133-177. 1991.
- NUNES, W.A.G.A. Caracterização física, química, mineralógica, micromorfológica e espectral de alguns solos da zona da mata mineira. Viçosa: UFV, 1999. 135p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 1999.

- 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.
- OLIVEIRA, J.B. & MENK, J.R.F. Latossolos roxos do Estado de São Paulo. Campinas, Instituto Agronômico (Boletim técnico, 82), 1984. 132p.
- RAMOS, D.P. Latossolos brasileiros: Um novo enfoque para o reconhecimento de características diferenciais. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1981. 184p. (Tese de Doutorado)
- RESENDE, M. Aplicação de conhecimentos pedológicos à conservação de solos. Inf. Agropec., 128:3-18, 1985.
- RESENDE, M. Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of the Central Plateau of Brazil. West Lafayette, Purdue University, 1976. 237p. (Tese de Doutorado)
- RESENDE, M.; BAHIA FILHO, A.F.C.; BRAGA, J.M. Mineralogia da argila de Latossolos estimada por alocação a partir do teor total de óxidos do ataque sulfúrico. R. Bras. Ci. Solo, 11:17-23, 1987.
- RESENDE, M.; CURI, N.; KER, J.C.; REZENDE, S.B. Mineralogia de solos brasileiros: Interpretação e aplicações. Lavras, Universidade Federal de Lavras, v.2, 2011. 206p.
- RESENDE, M. & SANTANA, D.P. Uso das relações Ki e Kr na estimativa da mineralogia para a classificação dos Latossolos. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., Rio de Janeiro, 1988. Anais... Rio de Janeiro, Embrapa – SNLCS, SBCS, p.225-232, 1988.
- RESENDE, M.; SANTANA, D.P.; REZENDE, S.B. Susceptibilidade magnética em Latossolos do Sudeste e do Sul do Brasil. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., Rio de Janeiro, 1988. Anais... Rio de Janeiro, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA)- SNLCS/SBCS, p.233-258, 1988.
- ROLIM NETO, F.C.; SCHAEFER, C.E.G.R.; FERNANDES FILHO, E.I.; CORRÊA, M.M.; COSTA, L.M.; PARAHYBA, R.B.; GERRA, S.M.S.; HECK, R.

- Topolitossequências de solos de Alto Paranaíba: atributos físicos, químicos e mineralógicos. *R. Bras. Ci. Solo*, 33:1795-1809, 2009.
- SARCINELLI, T.; SCHAEFER, C.E.G.R.; LYNCH, L.; ARATO, H.; VIANA, J.; FILHO, M.; GONCALVES, T. Chemical, physical and micromorphological properties of termite mounds and adjacent soils along a toposequence in Zona da Mata, Minas Gerais State, Brazil. *Catena*, 76:107-113, 2009.
- SCHAEFER, C.E.G.R. The B horizon microstructure of Brazilian Latosols as long-term biotic constructs. *Austr. J. Soil Res.*, 39:909-926, 2001.
- SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (eds.). *Minerals in soil environments*. Madison, Soil Science Society of America, 1989, p.379- 438.
- SILVA, A.R. SOUZA JUNIOR, I.G. COSTA, A.C.S. Suscetibilidade magnética do horizonte B de solos do Estado do Paraná. *R. Bras. Ci. Solo*, 34:329-337, 2010.
- SILVA, F.D.; COUCEIRO, P.R.C.; FABRIS, J.D.; GOULART, A.T.; KER, J.C. Magnesioferrita e caminho pedogenético de transformação de óxidos de ferro magnéticos em dois perfis de solo derivados de tufito da região do Alto Paranaíba (MG). *R. Bras. Ci. Solo*, 29:763-775, 2005.
- TILLER, K.G. Micronutrients. In: *SOILS; an Australian viewpoint*. London, Melbourne, Academic Press, p.365-388, 1980.
- TORRENT, J.; BARRÓN, V.; LIU, Q.S. Magnetic enhancement is linked to and precedes hematite formation in aerobic soil. *Geophysical Research Letter* 33, L02401. doi:10.1029/2005GL024818, 2006.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; BARRÓN, V. The reductive dissolution of synthetic goethite and hematite in dithionite. *Clay Minerals*, v.22, p.329-337, 1987.
- YEOMANS, J.C. & BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v.19, n.13, p.1467-1476, 1988.
- WILSON, M.J. & BERROW, M.L. The mineralogy and heavy metal content of some serpentine soils in Northeast Scotland. *Chemie Erde*, 37:181-205, 1978.

CAPÍTULO 3

ÓXIDOS DE FERRO E TEORES DE P RECUPERADOS COM MEHLICH-1 E RESINA DE TROCA IÔNICA MISTA EM LATOSSOLOS FÉRRICOS E PERFÉRRICOS DE MINAS GERAIS

RESUMO

CAMÊLO, Danilo de Lima. **Óxidos de ferro e teores de P recuperados com Mehlich-1 e resina de troca iônica mista em Latossolos férricos e perférricos de Minas Gerais**. Viçosa: UFV, 2013. Cap.3, 35p. (Dissertação – Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas).

O objetivo deste trabalho foi caracterizar os óxidos de ferro e avaliar a dessorção de P pelos extratores Mehlich-1 e resina de troca iônica mista, de amostras de horizontes B de Latossolos Vermelhos férricos e perférricos desenvolvidos a partir de diferentes materiais de origem de Minas Gerais. Para tanto, amostras de horizontes Bw foram coletados entre 80 e 100 cm de profundidade, e, em seguida, realizadas as seguintes análises: extrações sequenciais de P na TFSA com os extratores Mehlich-1 e resina de troca iônica mista, extração de Fe e Al pelo ditionito-citrato-bicarbonato e oxalato de amônio na TFSA antes e após as extrações sucessivas de P, digestão total na TFSA, estimativa dos constituintes mineralógicos da fração argila por alocação e caracterização cristalográfica da hematita e goethita. A hematita (Hm) e maghemita (Mh) foram os principais óxidos de ferro da fração argila dos solos. A substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} na estrutura da goethita (Gt) foi superior à da Hm. A Hm apresentou morfologia predominantemente placóide em todos Latossolos Vermelhos e menor valor da área superficial específica em comparação a Gt, refletindo os maiores valores da dimensão média do cristal para a Hm. As correlações significativas e positivas observadas entre os teores de Ca total e de P extraídos por Mehlich-1 ($r = 0,96^{**}$) e resina de troca iônica mista ($r = 0,97^{**}$), confirmam a presença marcante de P-Ca em

Latossolos Vermelhos desenvolvidos de tufito na região do Alto Paranaíba, e evidencia a importância dessas formas para a quantidade de P desses solos. Uma única extração com o extrator Mehlich-1 ou RM, não é suficiente para estimar a quantidade de P tanto em solos jovens quanto aqueles altamente intemperizados, pois extrações sucessivas com o mesmo extrator continuam retirando fósforo do solo.

ABSTRACT

CAMÊLO, Danilo de Lima. **Iron oxides and P contents recovered with Mehlich-1 and mixed ion exchange resin in ferric and hyper-ferric Oxisols of Minas Gerais.** Viçosa: UFV, 2013. Ch.3, 35p. (Dissertation – Master's degree in Soil and Plant Nutrition).

The objective of this study was to characterize iron oxides and evaluate the desorption of P by Mehlich-1 and mixed ion exchange resin of samples of B horizons of ferric and hyper-ferric Red Oxisols developed from different parent materials of Minas Gerais. For this purpose, samples of Bw horizons were collected between 80 and 100 cm depth, and, then to the following analysis: P sequential extraction in TFSA with Mehlich-1 and mixed ion exchange resin, Fe and Al extraction by dithionite-citrate-bicarbonate and ammonium oxalate in TFSA before and after successive extractions of P, total digestion on TFSA, estimating the mineralogical constituents of clay fraction by allocation and crystallographic characterization of hematite and goethite. The hematite (Hm) and maghemite (Mh) were the main iron oxides clay fraction of the soils. The isomorphic substitution of Fe^{3+} by Al^{3+} in the structure of goethite (Gt) was higher to Hm. The Hm presented morphology predominantly placoid in all Red Oxisols and lower value of specific surface area compared to Gt, reflecting the higher values of the crystal medium dimension to Hm. The positive and significant correlations observed between the Ca and total levels and of P extracted by Mehlich-1 ($r = 0.96^{**}$) and mixed ion exchange resin ($r = 0.97^{**}$), confirming the presence marked P-Ca in Red Oxisols developed tuffite in Alto Paranaíba region, and evidence the importance of these forms to the amount factor of P in these soils. A single extraction with Mehlich-1 or MR, is not enough to estimate the amount factor of P both young soils as those highly weathered, for successive extractions with the same extractant continue removing phosphorus from soil.

1. INTRODUÇÃO

Apesar do P, em termos quantitativos, ser o macronutriente menos exigido pelas plantas, frequentemente, este elemento tem sido o principal limitante das produções agrícolas no Brasil (Raij, 1991). Este fato se deve a sua deficiência generalizada em solos tropicais, decorrentes das interações com os constituintes destes solos. A sorção de P, que inclui tanto adsorção na superfície de minerais quanto sua precipitação como fosfatos de baixa solubilidade, é comum em solos ácidos, relativamente ricos em óxidos de Fe e de Al, como é o caso geral dos Latossolos.

A magnitude deste fenômeno depende principalmente da natureza e da quantidade de argila dos solos (Bahia Filho et al., 1983). Assim, solos com teores expressivos de argila e com mineralogia predominantemente oxídica apresentarão maior adsorção de P, teor total e aumento das formas ligadas a Fe e Al, em comparação àqueles com mineralogia mais caulínica (Motta et al., 2002). Nesse aspecto, os óxidos de Fe e de Al são tidos como os constituintes da fração argila mais efetivos na adsorção de P, sendo a goethita e a gibbsita os principais componentes da fração argila responsáveis por este fenômeno em Latossolos brasileiros (Bahia Filho et al., 1983; Ker, 1995; Fontes & Weed, 1996; Fernandes, 2000; Rolim Neto et al., 2004). Motta et al. (2002) também constataram que o cultivo influenciou, de modo diferenciado, a adsorção de P e aumentou em todos os solos as formas de P ligado a Ca.

Na tentativa de quantificar o conteúdo de P potencialmente disponível para as plantas, têm sido verificadas variações consideráveis entre o conteúdo obtido com uma única extração, e aquele observado após várias extrações sucessivas com o mesmo extrator. Valores subestimados são mais evidentes nos solos altamente intemperizados,

uma vez que variados níveis de energia de interação com os colóides inorgânicos comprometem a capacidade de predição de alguns métodos. As variações nos teores de P disponível também ser podem consequência da forma predominantemente responsável pelo conteúdo de P naqueles solos.

Os laboratórios de análise de solo do Brasil utilizam, com mais frequência, os métodos que usam os extratores Mehlich-1 e resina de troca iônica, (Silva & Raij, 1999). O Mehlich-1 é uma mistura diluída dos ácidos, clorídrico e sulfúrico, e a extração do fósforo ocorre pela dissolução de compostos solúveis em meio ácido. Já a resina de troca iônica promove a remoção contínua do P da solução do solo, mantendo um desequilíbrio de concentração entre a solução e a fase sólida do solo, forçando a dessorção do fósforo. Silva & Raij (1999) consideram adequado o uso da RTA para estimar a capacidade de suprimento, pois o processo de extração assemelha-se à ação das raízes das plantas e não ocorreria exaustão em solos com alto teor de argila.

Como hipótese, pressupõe-se que os Latossolos Vermelhos desenvolvidos de tufito apresentam teores mais elevados de P total e extraído pelos extratores Mehlich-1 e resina de troca iônica mista em comparação aos demais solos desenvolvidos de basalto, gabro, itabirito e anfibolito, sendo o P-Ca a forma predominantemente responsável pelo conteúdo de P destes solos.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi caracterizar os óxidos de ferro e avaliar a dessorção de P, pelos extratores Mehlich-1 e resina de troca iônica mista, de amostras de horizontes B de Latossolos Vermelhos férricos e perférricos desenvolvidos a partir de diferentes materiais de origem de Minas Gerais.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Seleção dos solos

Em diferentes regiões do estado de Minas Gerais foram coletados entre 80 e 100 cm de profundidade, amostras de horizontes B de 13 Latossolos Vermelhos férricos e perférricos e 1 Latossolo Vermelho-Amarelo mesoférrico desenvolvidos a partir de diferentes materiais de origem (Figura 1). Buscando identificar solos representativos e com influência marcante dos respectivos materiais de origem, os locais de coleta dos solos foram selecionados após consulta ao mapa de solos do Estado de Minas Gerais. Com isso, foram amostrados solos na região do Triângulo Mineiro, desenvolvidos de basalto (LV₁, LV₂, LV₃ e LV₄); na região do Alto Paranaíba, originados ou sob influência de tufito (LV₅, LV₆, LV₇, LV₈, LV₉, LV₁₀ e LVA₁); na região Metropolitana de Belo Horizonte, derivados de itabirito (LV₁₁) e anfibolito (LV₁₂); e na região do Campo das Vertentes, formado a partir de gabro (LV₁₃) (Figura 1).

Horizontes A de 2 Vertissolos Ebânicos (VE₁ e VE₂) (Lagoa Formosa-MG) e 1 Neossolo Regolítico com A chernozêmico (RR₁) (Patos de Minas-MG), todos sob influência de tufito, também foram inseridos neste estudo. Tais solos apresentam mineralogia diferenciada, sendo constituídos predominantemente por argilas de alta atividade e quantidades consideráveis de minerais primários facilmente intemperizáveis. Com isso, buscou-se avaliar o comportamento expresso por esses solos durante as extrações sequenciais com os extratores Mehlich-1 e resina de troca iônica mista em comparação ao verificado para os Latossolos de diferentes materiais de origem coletados.

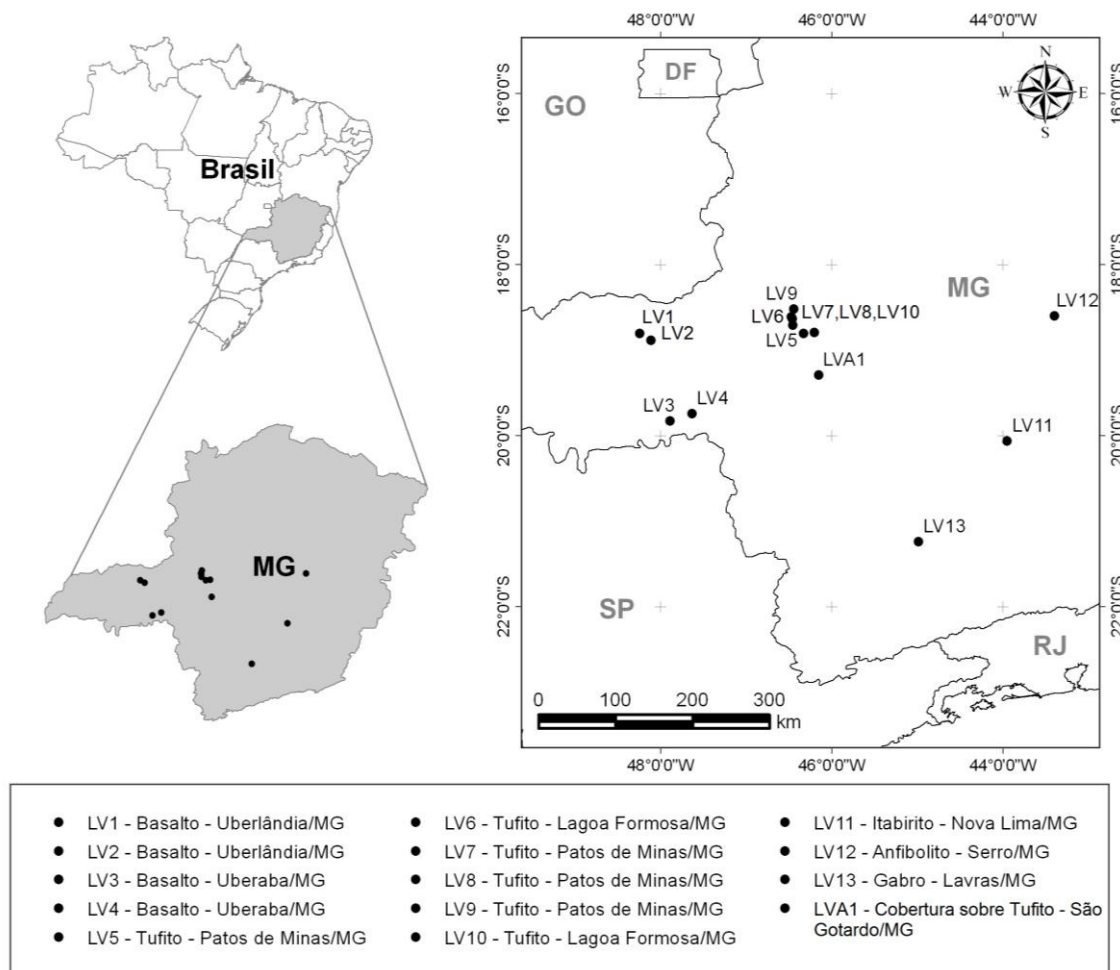


Figura 1. Localização dos solos estudados com seus respectivos materiais de origem.

Para realização das análises de laboratório, as amostras foram transformadas em terra fina seca ao ar (TFSA), que é obtida após as operações de secagem ao ar, destorroamento e passagem das amostras em peneiras com malha de 2 mm.

2.2. Análises químicas

2.2.1. Extração de fósforo

Consistiu na extração sucessiva de fósforo na fração TFSA (sem incubação com P), pelo método da resina de troca iônica mista saturada com bicarbonato de sódio (Raij et al., 2001) e pela extração com solução de HCl 0,05 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,025 mol L⁻¹ (Mehlich-1). Foram realizadas 10 extrações sequenciais e o conteúdo de P quantificado por colorimetria (Braga & Defilipo, 1974).

2.2.2. Extrações com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) e oxalato de amônio

Foram executadas na fração TFSA, antes e após as 10 extrações sucessivas de P com Mehlich-1 e resina de troca iônica mista. As amostras foram submetidas a 5 extrações sucessivas com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (Mehra & Jackson, 1960) e uma única extração com oxalato ácido de amônio (Mckeague & Day, 1966). O conteúdo dos elementos Fe e Al extraídos foram determinados por espectroscopia de absorção atômica.

2.2.3. Ataque total

Os teores dos elementos Ca, P, Fe, Al e Ti foram determinados por espectroscopia de emissão ótica de plasma, após dissolução total da TFSA, através da digestão tri-ácida com mistura ternária de ácidos fortes e concentrados (nitríco-fluorídrico-perclórico), conforme método prescrito em Embrapa (1997).

2.3. Análises mineralógicas

2.3.1. Difratometria de raios X

Amostras concentradas de óxidos de ferro foram obtidas por dissolução seletiva dos materiais silicatados presentes na fração argila, utilizando-se solução de NaOH 5 mol L⁻¹, de acordo com Norrish e Taylor (1961). Os componentes dos concentrados de óxidos de ferro foram identificados por difratometria de raios X (DRX), em aparelho X'PERT PRO PANALYTICAL com radiação CoK α , operado a 40kV e 30 mA. As amostras foram trituradas em almofariz de ágata, juntamente com 10 % de silício, utilizado como padrão interno para correção das distorções instrumentais (posição e largura de meia altura dos picos), e montadas em lâminas escavadas sem orientação (montagem em pó). As irradiações variaram de 4 a 80° 2 θ , com intervalo de 0,01° 2 θ para cada segundos.

2.3.2. Estimativa dos constituintes mineralógicos da fração argila

Procedeu-se à estimativa quantitativa da mineralogia da fração argila, utilizando-se o método da alocação proposto por Resende et al. (1987), com auxílio do software ALOCA (Moura Filho et al. 1995). Os elementos químicos dos minerais extraídos por digestão sulfúrica e ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) na fração argila, foram alocados nos minerais identificados por DRX. A partir das determinações de suscetibilidade magnética na fração argila também foi possível estimar a proporção de maghemita presente nas amostras.

2.3.3. Área superficial específica da hematita (ASE_{Hm}) e goethita (ASE_{Gt})

Foram calculadas a dimensão média do cristal (DMC) a partir da largura de meia altura (LMA) das reflexões (104), (110) e (012) da hematita e (110) e (111) da goethita, utilizando-se a equação de Scherrer (Klug & Alexander, 1954). Em seguida, determinaram-se os valores da área superficial específica para os respectivos minerais. Para a goethita, admitiu-se o formato isodimensional (Schwertmann & Kämpf, 1985; Fontes & Weed, 1991; Melo et al., 2001). Com isso, considerou-se no cálculo o formato geométrico da esfera com diâmetro igual ao DMC (110). Para a hematita, utilizou-se a forma de placas circulares, conforme Schwertmann et al. (1979), Fontes & Weed (1991) e Melo et al. (2001). No cálculo foi considerada a forma geométrica do cilindro, com diâmetro igual ao DMC (110) e altura igual ao DMC (012).

2.3.4. Substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} na hematita (SI_{Hm}) e goethita (SI_{Gt})

A substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} (SI) na estrutura da hematita e goethita foi estimada pela posição dos reflexos desses minerais obtidos por DRX. A posição dos picos de silício, em cada amostra, foi utilizada para corrigir os valores das posições dos picos da hematita e goethita. Na goethita, a SI foi calculada a partir da equação proposta por Schulze (1984) e, na hematita, conforme Schwertmann et al. (1979).

2.3.5. Relação hematita/hematita+ goethita

A relação Hm/(Hm+Gt) foi estimada com base nas áreas dos reflexos referentes a plano (012) da hematita e (110) da goethita. A fórmula utilizada para cálculo foi sugerida por Resende et al. (1987): $Hm/(Hm+Gt) = 4 \times A(Hm_{012}) / 4 \times A(Hm_{012}) + A(Gt_{110})$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Mineralogia da fração argila

Os principais constituintes mineralógicos identificados na fração argila foram a caulinita, goethita, hematita, maghemita, gibbsita e anatásio, em diferentes proporções mesmo entre solos com o mesmo material de origem (Quadro 1). Em termos quantitativos, estas constatações, discordam da ideia generalizada de homogeneidade mineralógica para a classe dos Latossolos (Resende, et al., 1987). Ressalta-se que essa diversidade mineralógica é observada mesmo considerando Latossolos taxonomicamente semelhantes até o 4º nível categórico do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos - SiBCS.(Quadro 1).

A fração argila dos solos estudados é essencialmente oxídica (Quadro 1), tendo a gibbsita como principal constituinte mineral, isto, é consequência da expressiva perda de cátions trocáveis e sílica (latossolização), que proporciona seu acúmulo nos solos (Resende, 1976; Hsu, 1989; Ker, 1995; Melo et al., 2001), bem como da influência da natureza dessilificada dos materiais de origem. Apenas o solo LV₁ mostrou-se predominantemente caulinitico, possivelmente em razão do retrabalhamento sofrido por esse solo, pelos sedimentos argilosos oriundos da superfície Sul-Americana.

A hematita (Hm) é o principal óxido de ferro antiferromagnético dos solos estudados, sendo o teor máximo observado para o solo LV₁₁ (22,62 dag kg⁻¹) (Quadro 1), oriundo de itabirito. No entanto, quantidades expressivas de goethita (Gt) também foram verificadas para os solos LV₁₁ e LV₁₂, não sendo expressa pela cor devido ao alto

Quadro 1. Estimativa da composição mineralógica da fração argila dos solos estudados, por alocação, a partir dos dados da digestão sulfúrica, DCB-argila, suscetibilidade magnética e difratometria de raios X

Perfil	Caulinita	Gibbsita	Hematita	Maghemita	Goethita	Anatásio
	----- dag kg ⁻¹ -----					
LV ₁	43,31	6,72	13,44	4,15	2,34	2,24
LV ₂	17,59	33,85	9,33	9,10	1,65	2,70
LV ₃	20,92	27,35	9,83	9,13	1,22	1,68
LV ₄	13,94	36,13	11,72	8,03	2,35	2,05
LV ₅	10,52	43,77	12,18	5,79	2,45	3,73
LV ₆	27,72	27,68	8,83	1,13	5,25	5,41
LV ₇	5,44	22,82	6,41	16,18	1,20	4,97
LV ₈	12,71	29,19	11,06	12,36	0,34	5,28
LV ₉	7,14	18,94	6,23	20,86	n.d.	3,13
LV ₁₀	15,46	17,30	13,01	12,18	0,86	5,09
LV ₁₁	2,19	13,82	22,62	21,71	8,59	0,83
LV ₁₂	22,11	18,33	17,37	2,08	6,05	1,77
LV ₁₃	25,61	25,98	11,26	4,14	3,93	0,56
LVA ₁	19,68	43,53	6,46	0,13	5,29	4,83

n.d. não detectado

poder pigmentante da Hm (Scheffer et al., 1958; Resende, 1976; Fontes & Carvalho Jr., 2005).

A ocorrência dos óxidos de ferro, Hm e Gt, nos solos são geralmente atribuídos a neoformação a partir do intemperismo do mineral primário que contém ferro em sua estrutura, ou herdados diretamente do material de origem, como relatado para hematitas de solos itabiríticos (Embrapa, 1988; Ker, 1995; Costa, 2003; Carvalho Filho, 2008). Entretanto, a predominância de um ou de outro é controlada pelas condições do ambiente de formação (Schwertmann & Taylor 1989; Kämpf & Curi 2000). Neste sentido, o mais alto teor de Fe, comum em solos de rochas básicas e itabiríticas, associado ao menor grau de umidade favoreceram a formação de Hm (Schwertmann & Taylor 1989; Kämpf & Curi 2000), o que resultou no predomínio desse mineral em relação à Gt em todos os solos estudados. Por outro lado, os solos LV₆ (matiz 3,5 YR) e LVA₁ (matiz 5 YR) apresentaram conteúdos de Hm e Gt praticamente equivalentes (Quadro 1), indicando condições pedoclimáticas mais úmidas.

No que se refere aos óxidos de ferro ferrimagnéticos, deve-se destacar a maghemita (Mh), que foi constatada em todos os solos, mesmo que praticamente inexpressiva em alguns (LVA₁ e LV₆). No Brasil, em geral para as rochas máficas, a

formação deste mineral parece estar mais associada com a oxidação da magnetita herdada do material de origem do que a partir da transformação de outros óxidos de ferro pedogenéticos (Hm e Gt) quando aquecidos a altas temperaturas na presença de carbono orgânico (Kämpf et al., 1988; Resende et al., 1988; Fontes & Weed, 1991; Ker, 1995; Fontes et al., 2000). A presença pouco expressiva desse mineral nos solos LV₆ e LVA₁ deve-se possivelmente a variações litológicas, ou ainda, a dissolução preferencial da maghemita em detrimento à hematita em pedoambientes mais úmidos (Curi & Franzmeier, 1984).

A presença de Mh, bastante comum nos solos estudados e, em alguns casos, em proporções superiores a de outros óxidos de ferro (Hm e Gt) encontrados na fração argila (LV₇, LV₈ e LV₉) (Quadro 1), sugere que questionamentos podem ser levantados quanto à utilização exclusiva da cor como critério de distinção taxonômica de Latossolos em nível de subordem (2º nível categórico), conforme adotado pelo atual Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 2006), fundamentado apenas na proporção de Hm e Gt indicada pelo matiz. Este fato também foi relatado por Carvalho Filho (2008).

O anatásio, óxido de titânio comum em solos desenvolvidos de rochas ígneas e metamórficas (Taylor et al., 1983), foi constatado na fração argila de todos os solos estudados (Quadro 1). Sua ocorrência pode estar relacionada ao intemperismo de minerais como ilmenita, ou ainda, vinculada a liberação de Ti durante a decomposição de silicatos como piroxênio, anfibólios e biotita (Taylor et al., 1983). Os solos desenvolvidos de tufito (LV₅, LV₆, LV₇, LV₈, LV₉, LV₁₀ e LVA₁) apresentaram os maiores conteúdos de anatásio (Quadro 1), com teores superiores ao limite máximo de 3 % geralmente encontrado na fração argila dos solos (Jackson, 1964). Este fato reflete a elevada influência do material de origem no conteúdo deste mineral na fração argila desses solos. Segundo Taylor et al. (1983), o anatásio também pode ser originado a partir da magnetita titanífera, o que sugere a possível contribuição da titanomagnetita presente nos solos de tufito, conforme já destacado por Fabris et al. (1994, 1995, 1997a,b) e Fabris & Coey (2002).

3.2. Propriedades cristalográficas da hematita e goethita

Os resultados obtidos para relação Hm/(Hm+Gt), distância interplanar (d_{hkl}), dimensão média do cristal (DMC_{hkl}), área superficial específica (ASE) e substituição

isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} (SI) nos minerais hematita e goethita são apresentados no quadro 2.

Os valores da relação $\text{Hm}/(\text{Hm}+\text{Gt})$ (entre 0,55 e 1,00) (Quadro 2) indicam a maior proporção de Hm em relação à Gt em todos os solos estudados, justificando os matizes mais vermelhos do que 3,5YR encontrados para todos os solos (com exceção do LVA_1). Os principais fatores que favorecem a formação da Hm no solo e, portanto, concorrem para aumentar a relação $\text{Hm}/(\text{Hm}+\text{Gt})$ são: maiores teores de ferro no material de origem, altas temperaturas, menor grau de umidade, menor teor de matéria orgânica e valores de pH mais altos (Schwertmann & Taylor, 1989). Neste estudo, com a exclusão da amostra LV_{11} , o valor do coeficiente de correlação linear entre a relação $\text{Hm}/(\text{Hm}+\text{Gt})$ e a soma dos óxidos de ferro (Hm, Gt e Mh) da fração argila estimados por alocação, aumentou de 0,16^{ns} para 0,81^{**}. Isto indica que, para a maioria dos solos, o teor de Fe do material de origem foi determinante na formação dos óxidos de ferro. Nesta mesma linha, Melo et al. (2001) constatou correlações negativas e significativas entre a relação $\text{Gt}/(\text{Gt}+\text{Hm})$ e os teores de Fe-DCB e Fe-total para algumas amostras de solos estudadas.

No que se refere aos parâmetros cristalográficos, à distância interplanar (d) dos óxidos de ferro (Hm e Gt), em várias direções (hkl), foi corrigida utilizando-se o silício como padrão interno (Quadro 2). Os reflexos referentes aos planos (110) e (111) da Gt apenas não foram constatados na amostra LV_9 .

Os valores das dimensões médias dos cristais (DMC) da Gt, perpendiculares aos planos (110) e (111) (Quadro 2), apresentam relativa concordância com os observados por outros autores em solos brasileiros (Schwertmann & Kämpf, 1985; Curi & Franzmeier, 1987; Fontes & Weed, 1991; Ker, 1995; Netto, 1996; Fernandes, 2000; Melo et al., 2001; Carvalho Filho, 2008). Os resultados da relação $\text{DMC}_{110}/\text{DMC}_{111}$, variaram de 0,95 a 2,72, e indicam diferenças entre a morfologia dos cristais deste mineral. Embora algumas amostras tenham apresentado valores desta relação próximos à unidade, em outras se encontram bem distantes (superiores a 1,4), contrariando a tendência comum da equidimensionalidade de goethitas naturais, ao longo dos três eixos cristalográficos (xyz) (Schwertmann, 1988). Ainda segundo Schwertmann (1988), cristais mais aciculares, onde a DMC_{110} é maior que a DMC_{111} , são observados em goethitas sintéticas, exibindo crescimento preferencial ao longo da direção z. No entanto, é comum em solos brasileiros a ocorrência tanto de goethitas isodimensionais

Quadro 2. Distância interplanar (d) corrigidas, dimensão média do cristal (DMC), área superficial específica (ASE) e substituição isomórfica de Fe por Al (SI) na goethita (Gt) e hematita (Hm) e relação Hm/(Hm + Gt) para a fração argila dos solos estudados ^{1/}

Perfil	d-corrigido					DMC					Relação DMC ^{2/}		Hm / (Hm+Gt)	ASE		SI		
	Gt (110)	Gt (111)	Hm (012)	Hm (104)	Hm (110)	Gt (110)	Gt (111)	Hm (012)	Hm (104)	Hm (110)	A	B		Gt	Hm	Gt	Hm	
	----- nm -----												----	m ² g ⁻¹	----	--	cmol mol ⁻¹	--
LV ₁	0,416	0,243	0,369	0,271	0,251	31,75	17,55	29,05	16,42	36,85	1,81	1,55	0,85	73,7	51,2	17,54	5,68	
LV ₂	0,416	0,242	0,372	0,269	0,251	19,84	15,89	39,95	23,48	47,42	1,25	1,45	0,85	120,9	38,7	29,62	15,43	
LV ₃	0,414	0,242	0,366	0,269	0,251	17,64	18,54	39,96	23,48	47,41	0,95	1,45	0,89	136,6	38,7	27,00	13,02	
LV ₄	0,413	0,242	0,367	0,270	0,251	17,64	15,17	35,52	23,47	41,47	1,16	1,42	0,83	136,6	44,0	25,29	10,58	
LV ₅	0,413	0,242	0,367	0,269	0,251	22,69	12,83	29,06	23,48	41,48	1,77	1,74	0,83	105,1	48,0	17,11	12,48	
LV ₆	0,414	0,243	0,367	0,269	0,250	45,37	16,68	26,64	13,15	27,66	2,72	1,27	0,63	50,1	62,9	17,56	18,76	
LV ₇	0,415	0,242	0,367	0,270	0,251	24,42	20,85	45,67	23,48	41,48	1,17	1,11	0,84	97,3	39,9	20,72	14,74	
LV ₈	0,416	0,243	0,367	0,269	0,251	79,39	55,62	26,64	21,91	55,33	1,43	2,53	0,97	26,5	43,6	15,05	12,64	
LV ₉	n.d.	n.d.	0,368	0,269	0,251	n.d.	n.d.	19,98	13,15	22,13	n.d.	1,35	1,00	n.d.	80,7	n.d.	14,81	
LV ₁₀	0,416	0,243	0,367	0,270	0,251	31,74	27,79	22,83	18,26	36,88	1,14	1,97	0,94	73,7	57,3	19,12	14,49	
LV ₁₁	0,417	0,242	0,367	0,270	0,251	19,84	14,50	24,59	20,54	22,13	1,37	1,10	0,72	120,9	74,6	25,99	16,71	
LV ₁₂	0,414	0,242	0,366	0,269	0,251	24,42	15,17	22,84	14,94	27,66	1,61	1,48	0,74	97,3	66,9	22,40	17,14	
LV ₁₃	0,416	0,242	0,367	0,269	0,251	24,42	22,24	31,97	21,92	36,88	1,10	1,41	0,74	97,3	49,2	22,71	14,60	
LVA ₁	0,414	0,242	0,368	0,269	0,251	39,69	22,24	35,52	13,69	25,52	1,78	0,88	0,55	57,9	60,1	20,69	9,52	

^{1/} Distância interplanar corrigidas usando Si como padrão interno. Relação Hm/(Hm + Gt), DMC, SE e SI calculados com base nos difratogramas de raios-X. n.d. não detectado; ^{2/} Relação com base nos valores da DMC: A = DMCGt(110)/DMCGt(111), B = DMCA/DMCc = (DMCHm(110)x0,72)/(DMCHm(012)x0,59).

quanto aciculares (Schwertmann & Kämpf, 1985; Fontes & Weed, 1991; Ker, 1995; Netto, 1996; Fernandes, 2000; Melo et al., 2001; Carvalho Filho, 2008).

É grande a amplitude dos valores estimados para a área superficial específica (ASE) da Gt (entre 26,5 e 136,6 m² g), assim como para a substituição isomórfica de Fe³⁺ por Al³⁺ (SI) (0,15 a 0,30 mol mol⁻¹) (Quadro 2), ambos dentro da faixa de valores comuns em ambientes pedogenéticos. A influência da SI na redução do tamanho do cristal da Gt (Schulze & Schwertmann, 1984; Schwertmann & Kämpf, 1985), foi confirmada pela correlação positiva a 1 % de significância entre os valores de SI e ASE ($r = 0,82^{**}$) (Figura 1). O mesmo comportamento foi constatado correlacionando-se a SI com a DMC₁₁₀ ($r = -0,69^{**}$) (Schwertmann & Kämpf, 1985; Fontes & Weed, 1991; Melo et al., 2001). A grande variação observada para os valores de ASE nos solos de tufito evidencia a ocorrência de goethitas com graus de cristalinidade diferentes entre solos derivados do mesmo material de origem. Neste caso, as condições pedoambientais favoráveis à ocorrência de SI, onde, de acordo com Schwertmann & Kämpf (1985) são as mesma para a gênese da Gt, parecem ser dominantes na expressão do grau de cristalinidade deste óxido de ferro. Outro aspecto é a clara distinção entre o solo sob influência de materiais da planície Sul-Americana (LV₁), onde se verificaram valores de ASE e SI na Gt bem inferiores aos observados nos demais solos de basalto.

Não foi constatada correlação significativa entre a percentagem de gibbsita e a SI na estrutura da Gt ($r = 0,05^{ns}$), discordando da tendência geral observada em solos brasileiros (Ker, 1995; Fernandes, 2000; Costa, 2003). A relação direta entre SI em Gt e o teor de gibbsita no solo, indicam um ambiente pedogenético de forte dessilificação, onde a atividade de Al no sistema é alta, e ambos os minerais competem por este elemento (Schwertmann & Kämpf, 1985). Segundo Ker (1995), inferências quanto à intensidade do fenômeno de SI em Gt não podem ser baseadas apenas na riqueza de Al no meio, pois este fato não segue uma linha definida, inviabilizando possíveis generalizações a respeito.

A correlação significativa e negativa ($r = -0,70^{**}$) entre a percentagem de anatásio e os valores da ASE na Gt (Figura 2), sugere que a íntima associação existente entre este mineral e os óxidos de ferro (Fontes, 1992), pode estar de alguma forma influenciando no grau cristalinidade da goethita.

Observaram-se tendência de maiores valores da DMC da Hm em comparação àqueles obtidos para a Gt (Quadro 2), principalmente na direção (110). Tal fato também foi verificado por outros autores (Schwertmann & Kämpf 1985; Kämpf, 1988; Fontes &

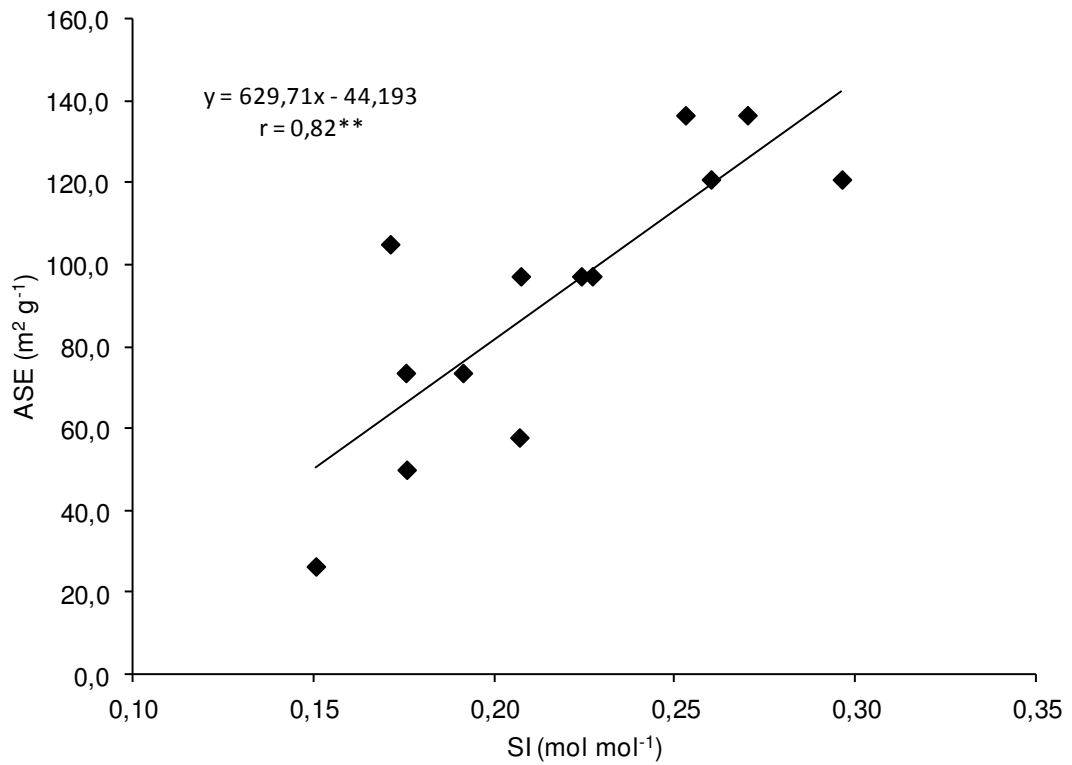


Figura 1. Relação entre os valores da área superficial específica (ASE) e substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} (SI) obtidos para a goethita, em todos os solos estudados. ** corresponde a significância de 1 %.

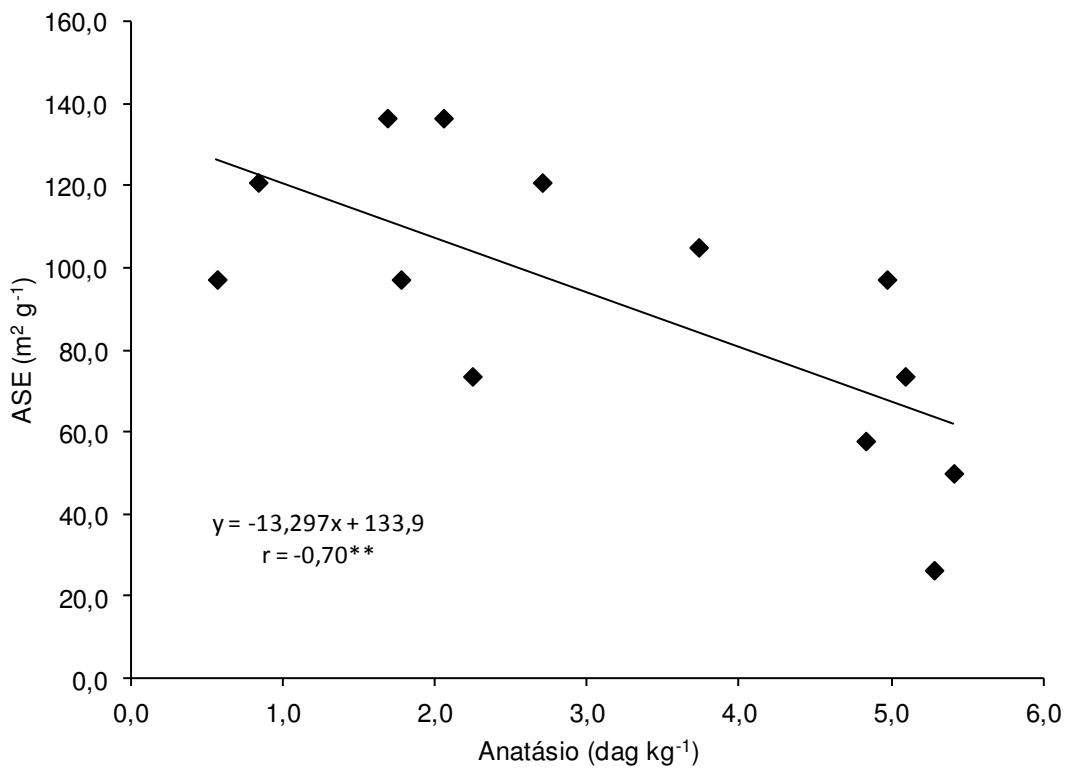


Figura 2. Relação entre os valores da área superficial específica (ASE) da goethita e os teores de anatásio obtidos pelo método da alocação, nas amostras de horizonte B estudadas. ** corresponde a significância de 1 %.

Weed, 1991; Melo et al., 2001), indicando maior desenvolvimento dos cristais na direção x-y, em relação a direção z. Segundo Fontes & Weed (1991) e Melo et al. (2001) esse hábito de crescimento também sugere melhor cristalinidade da Hm em comparação a Gt nos solos estudados.

A constatação de valores da relação DMCa/DMCc ($DMCa = DMC_{110} \times 0,72$; $DMCc = DMC_{012} \times 0,59$) superiores a unidade para todos os solos estudados, exceção do LVA₁, indica a predominância de morfologia placóide para as hematitas.

Os valores de SI na estrutura da Hm variaram de 0,6 a 0,19 mol mol⁻¹ (Quadro 2), revelando valores inferiores àqueles observados para a Gt em praticamente todos os solos estudados. Esta constatação fortalece a ideia de que quando estes dois minerais ocorrem simultaneamente nos solos, a Hm tende a apresentar menor SI (Schwertmann et al., 1979; Schwertmann & Kämpf, 1985; Singh & Gilkes, 1992). Singh & Gilkes (1992), baseando-se no coeficiente linear da regressão ajustada entre a SI na Gt e Hm (declividade da reta = 0,5), relataram que a Hm pode acomodar aproximadamente metade do Al presente na Gt em solos quando esses minerais coexistem. Esta tendência também foi verificada nos solos estudados (Figura 3), mas, a maior incidência de valores de SI na Hm superiores a metade daqueles observados para a Gt, indicam que em solos com teores expressivos de Hm, e sob condições favoráveis a ocorrência deste fenômeno, generalizações quanto a esta tendência possam ser comprometidas. Verificaram-se correlações não significativas entre os valores de SI e as DMC₀₁₂ ($r = -0,22^{ns}$), DMC₁₀₄ ($r = -0,07^{ns}$) e DMC₁₁₀ ($r = -0,26^{ns}$) obtidos para a Hm, sugerindo que, para os solos estudados, a SI não teve influência dominante no tamanho dos cristais deste mineral.

Em adição aos maiores valores da DMC observado para a Hm, constatou-se, com poucas exceções (LV₆, LV₈ e LVA₁), valores de SE inferiores aos observados para a Gt (Quadro 2), em concordância com os resultados observados por Melo et al. (2001). A ausência de correlação significativa entre os valores de SI e ASE na Hm ($r = 0,33^{ns}$), reflete da elevada variabilidade de fatores envolvidos na cristalinidade do referido mineral. Mesmo comportamento foi observado para as relações entre SI e as DMC referentes aos planos (012), (104) e (110).

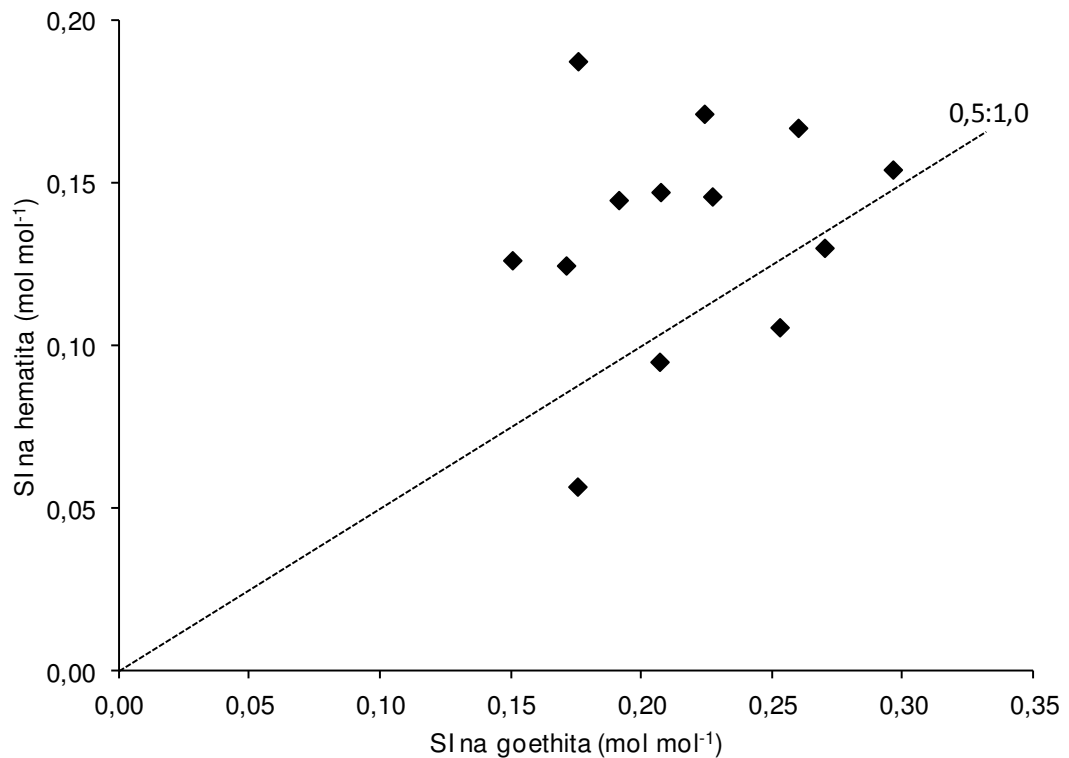


Figura 3. Relação entre os valores de substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} (SI) verificados para as hematitas e goethitas em todos os solos estudados, com linha representativa da razão 0,5:1,0.

3.3. Digestão triácida (ataque total)

Observaram-se grande amplitude de valores para os teores de Ca_T (29,57 a 1.554,39 mg kg^{-1}) e P_T (810,01 a 11.211,03 mg kg^{-1}) (Quadro 3) nos solos estudados. Mesmo se tratando de solos altamente intemperizados como os Latossolos, os valores encontrados são bastante superiores àqueles constatados por Rolim Neto et al. (2009) em Latossolos Vermelhos de duas topolitossequências da região do Alto Paranaíba. Os teores totais de Ca na TFSA são bons indicativos da natureza máfica/ultramáfica dos solos menos desenvolvidos, uma vez que grande parte do Ca é perdido durante a pedogênese. Maiores teores deste elemento foram constatados nos solos derivados de tufito, com destaque para as amostras LV₇, LV₉ e LV₁₀. Da mesma forma, os teores de P_T são mais elevados nesses solos, o que evidencia a contribuição de apatitas de corpos máficos/ultramáficos, comuns na região do Alto Paranaíba (Barbosa et al., 1970; Rolim Neto et al., 2009), no conteúdo de Ca_T e, sobretudo, de P_T de alguns solos originados de tufito. Tal afirmação é corroborada pela correlação positiva a 1 % de significância ($r = 0,98^{**}$) entre os teores de Ca_T e P_T (Quadro 4).

Quadro 3. Teores dos elementos principais determinadas por digestão triácida (nitríco-fluorídrico-perclórico) na fração TFSA

Perfil	Ca _T	P _T	Fe _T	Al _T	Ti _T
	----- mg kg ⁻¹ -----		----- dag kg ⁻¹ -----		
LV ₁	147,29	1257,69	20,95	12,14	4,53
LV ₂	29,57	1516,30	21,17	15,18	4,16
LV ₃	111,97	1315,92	21,66	14,72	4,69
LV ₄	84,68	1861,49	21,67	14,33	4,32
LV ₅	86,96	1700,39	18,68	16,97	5,41
LV ₆	231,68	4212,36	13,36	12,63	5,61
LV ₇	709,57	6842,52	27,85	9,74	8,84
LV ₈	477,49	4669,01	22,47	12,57	7,18
LV ₉	1554,39	11211,03	25,91	8,26	8,76
LV ₁₀	628,04	6043,31	20,54	9,84	7,14
LV ₁₁	161,26	2041,67	37,71	6,71	1,56
LV ₁₂	52,67	1141,51	18,67	12,33	2,04
LV ₁₃	37,82	810,01	17,63	15,97	1,01
LVA ₁	73,75	1431,18	11,10	20,16	4,95

n.d. não detectado.

Os teores de Fe_T variaram entre 11,10 e 37,71 dag kg⁻¹, sendo constatado o maior valor para o solo LV₁₁, formado a partir de itabirito. De maneira inversa, este mesmo solo também apresentou o menor conteúdo de Al extraído pela digestão triácida na fração TFSA. A correlação significativa e negativa encontrada entre Fe_T e Al_T ($r = -0,78^{**}$) nos solos estudados (Quadro 4), reflete certa proporcionalidade desses elementos no material de origem. Como também, em razão da maior sensibilidade dos óxidos de ferro aos processos de oxiredução, estes podem ser solubilizados em pedoambientes mais úmidos a partir da redução do Fe³⁺, presente na estrutura dos óxidos de ferro pedogenéticos (Hm, Gt e Mh), a Fe²⁺ (fase solúvel) que é facilmente lixiviado. Desta forma, reduções da relação Fe_T/Al_T nos solos, também poderiam estar relacionada a este fenômeno, à exemplo da amostra LVA₁.

A ausência de correlação significativa entre os teores de Fe_T e P_T ($r = 0,28^{ns}$) (Quadro 4), sugere que os teores de P_T nos solos estudados não estão relacionados à solubilização de formas de P associadas a Fe, como aquelas ligadas aos óxidos de ferro, hematita e goethita, cujo efeito na adsorção de P é bastante conhecido na literatura (Ker, 1995; Fontes & Weed, 1996; Fernandes, 2000, Rolim Neto et al., 2004).

Quadro 4. Matriz de correlação de Pearson entre os elementos principais determinados por digestão triácida (nitríco-fluorídrico-perclórico) na fração TFSA

	Ca _T	P _T	Fe _T	Al _T	Ti _T
Ca _T	1,00				
P _T	0,98**	1,00			
Fe _T	0,32	0,28	1,00		
Al _T	-0,59*	-0,60*	-0,78**	1,00	
Ti _T	0,75**	0,81**	0,02	-0,25	1,00

* e ** correspondem a significância de 5 e 1 %, respectivamente.

No caso do Al_T, a correlação negativa e significativa a 5 % de probabilidade, observada entre seus teores e os encontrados para Ca_T ($r = -0,59^*$), sugere a redução do conteúdo de Ca com a dessilificação e aumento do teor de Al dos solos, como também, a possível ocorrência de apatitas alteradas com teores consideráveis de Al substituindo o Ca em sua estrutura, conforme citado por Rolim Neto (2002) a partir de análises micromorfológica e microquímica em Cambissolos da Região do Alto Paranaíba. Este último fato, poderia explicar a menor solubilidade das apatitas presentes em alguns Latossolos de tufito. A mesma correlação foi verificada entre os teores de Al_T e P_T ($r = -0,60^*$), sugerindo participação pouco expressiva ou inexistente de formas de P ligadas a Al, principalmente aquelas associadas à gibbsita, óxido de alumínio com forte efeito na adsorção de P (Ker, 1995; Fontes & Weed, 1996; Fernandes, 2000; Rolim Neto et al., 2004). O Al pode substituir tanto Ca²⁺ quanto o fosfato (PO₄²⁻) na estrutura da apatita, este último na forma AlO₂⁻ (menor intensidade) e, com isso, promover modificações dos parâmetros cristalográficos e estabilidade (solubilidade) do mineral (Toledo & Pereira, 2001).

O alto conteúdo de Ti_T nos solos estudados (Quadro 3), confirmam as constatações de maiores teores deste elemento em solos desenvolvidos de rochas máficas, reportadas por outros autores (Curi & Franzmeier, 1987; Resende et al., 1988; Ker, 1995; Rolim Neto et al., 2009). A incidência de maiores concentrações de Ti nos solos derivados de tufito (LV₅, LV₆, LV₇, LV₈, LV₉, LV₁₀), ou sob sua influência (LVA₁), está relacionada tanto ao maior conteúdo residual de anatásio quanto à presença expressiva de titanomagnetita e titanomaghemita nesses solos (Fabris et al., 1994, 1997a,b). As correlações significativas entre os teores de Ti_T e Ca_T ($r = 0,75^{**}$), assim como, entre os teores de P ($r = 0,81^{**}$), sugerem a utilização do Ti como indicador do conteúdo desses elementos em solos desenvolvidos de rochas máficas.

3.4. Extrações de fósforo por Mehlich-1 e resina de troca iônica mista e seus efeitos no conteúdo de Fe e Al extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) e oxalato de amônio

É importante ressaltar que, em razão da dificuldade de floculação das amostras com mineralogia predominantemente 2:1 (Vertissolos Ebânicos e Neossolo Regolítico) utilizadas para comparação, não foi possível utilizá-las nas extrações sucessivas com RM. A saturação com bicarbonato de sódio durante o preparo da RM mantém o meio levemente alcalino, com pH aproximadamente igual a 7,5, sendo necessária intervenções para promoção da floculação, como a redução do pH. Entre cada extração com resina, o pH das soluções amostrais eram mantidos entre 5,5 e 6,0 para que a floculação ocorresse durante o tempo médio de 48 horas em repouso com água. No entanto, após a primeira extração com RM nas amostras de horizontes A dos solos com carga permanente, observou-se que apenas a redução do pH do meio não foi suficiente para promover a floculação dessas amostras. Portanto, em trabalhos futuros de extrações sequenciais com RM nessas amostras e outros solos afins, é sugerido à realização da remoção do C orgânico e, ou, redução da constante dielétrica da solução de repouso.

No que se refere aos Latossolos, os teores de P extraídos variaram de 6,0 a 439,4 mg dm⁻³ e de 14,4 a 441,2 mg kg⁻¹ após extrações sequenciais com Mehlich-1 (P_M) e RM (P_{RM}), respectivamente (Quadro 5). Em ordem crescente das amostras, observaram-se os maiores teores de P nos solos LV₆, LV₇, LV₁₀ e LV₉ para ambos os métodos de extração (Figuras 4 e 5). As amostras destacadas são todas derivadas de tufito, o que indica a importância deste material de origem no conteúdo de P dos solos formados. De acordo com Guimarães (1955), os tufitos são rochas básicas não endurecidas compostas por misturas de detritos piroclásticos e cinzas vulcânicas, com altos teores de Fe, K, Ca e P. No entanto, a natureza de formação dos tufitos, bem como, a sua mistura com outros materiais detríticos, permite a ocorrência de grande variação na composição química dos solos formados, o que justifica os teores inexpressivos de P extraídos nas demais amostras oriundas de tufitos (LV₅, LV₈, LVA₁).

Teores de P extraordinariamente elevados foram constatados nas amostras de horizonte A dos Vertissolos Ebânicos e do Neossolo Regolítico, também desenvolvidos de tufito (Quadro 5). Estes resultados são condizentes com os encontrados por Rolim Neto et al. (2009), que verificaram elevados teores de P extraídos por Mehlich-1 em

Quadro 5. Concentração de fósforo obtida na primeira e após 10 extrações sucessivas com os extratores Mehlich-1 e resina de troca iônica mista

Perfil	Mehlich-1			Resina de troca iônica mista		
	1ª extração		Total de extrações ^{2/}	1ª extração		Total de extrações ^{2/}
	mg dm ⁻³	% ^{1/}	mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	% ^{1/}	mg dm ⁻³
LV ₁	0,3	3,9	6,7	4,4	16,5	26,9
LV ₂	0,2	2,0	10,0	4,3	15,5	27,9
LV ₃	0,1	1,5	8,3	2,5	11,2	22,7
LV ₄	0,9	4,6	18,7	4,9	13,0	37,7
LV ₅	0,1	1,9	7,5	4,3	15,2	28,3
LV ₆	6,5	7,1	92,0	10,4	13,6	76,8
LV ₇	6,6	5,4	121,9	28,9	16,4	176,1
LV ₈	1,3	3,2	40,4	6,6	15,8	42,0
LV ₉	39,9	9,1	439,4	89,3	20,2	441,2
LV ₁₀	15,8	7,7	204,5	33,0	17,1	193,1
LV ₁₁	0,2	2,8	6,5	5,5	26,7	20,7
LV ₁₂	0,6	7,4	8,6	3,6	19,7	18,1
LV ₁₃	0,3	4,3	6,0	5,0	20,7	24,4
LVA ₁	0,1	2,0	7,0	2,7	18,6	14,4
RR ₁	1196,2	22,6	5304,6	-	-	-
VE ₁	950,7	33,4	2849,9	-	-	-
VE ₂	1323,4	35,3	3744,2	-	-	-

^{1/} percentual de P extraído na primeira extração em relação ao obtido após 10 extrações; ^{2/} concentração de P obtido após 10 extrações.

dois solos pouco intemperizados (Neossolo Litólico e Cambissolos Háplicos) desenvolvidos de rochas máficas/ultramáficas da região do Alto Paranaíba. De maneira inversa, os mesmos autores constataram valores bastante baixos para os Latossolos Vermelhos estudados, sendo sugerida a possibilidade de passagem do P para formas menos solúveis como aquelas associadas aos óxidos de ferro e alumínio cristalinos, com o desenvolvimento pedogenético do solo.

As correlações significativas a 5 % de probabilidade entre a maghemita e os teores de P obtidos após as extrações sucessivas por Mehlich-1 ($r = 0,54^*$) e RM ($r = 0,58^*$) (Quadro 6), sugerem a maior contribuição de rochas ricas em óxidos de ferro ferrimagnéticos no conteúdo de P dos solos.

No entanto, são as correlações significativas e positivas observadas entre os teores de Ca obtidos pela digestão triácida e os teores de P_M ($r = 0,96^{**}$) e P_{RM} ($r = 0,97^{**}$) que merecem maior atenção (Quadro 6). Estas constatações confirmam a

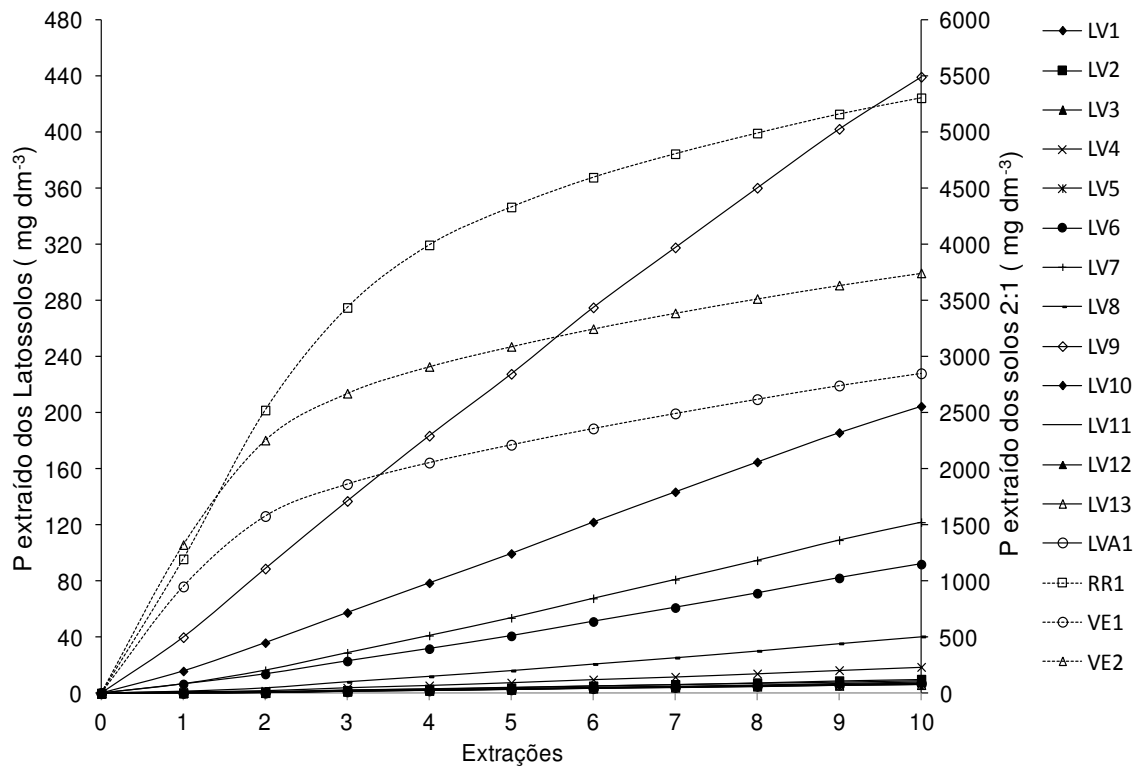


Figura 4. Conteúdo de fósforo acumulado após extrações sucessivas com Mehlich-1 nas amostras de horizontes B dos solos estudados e nas de horizontes A dos solos com mineralogia predominantemente 2:1 utilizados para comparação.

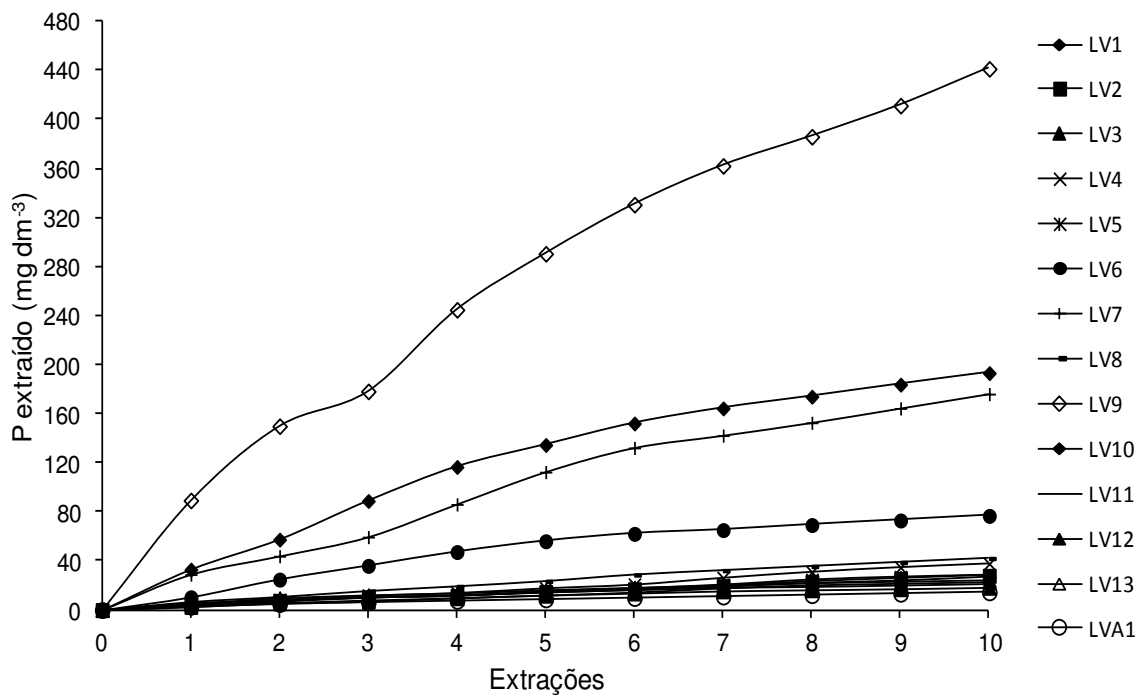


Figura 5. Conteúdo de fósforo acumulado após extrações sucessivas com resina de troca iônica mista nas amostras de horizontes B dos solos estudados.

Quadro 6. Matriz de correlação de Pearson entre os teores P acumulado, após 10 extrações sucessivas com Mehlich-1 (P_M) e com resina de troca iônica mista (P_{RM}), e a superfície específica da Gt (ASE_{Gt}) e Hm (ASE_{Hm}), a substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} na Gt (SI_{Gt}) e Hm (SI_{Hm}), a relação Hm/Hm+Gt, os componentes mineralógicos da fração argila e os teores de cálcio (Ca) extraídos por digestão triácida na TFSA

	ASE_{Gt}	ASE_{Hm}	SI_{Gt}	SI_{Hm}	R	Ct	Gt	Hm	Mh	Gb	An	Ca
P_M	-0,32	0,51	-0,33	0,22	0,50	-0,33	-0,35	-0,39	0,54*	-0,28	0,30	0,96**
P_{RM}	-0,19	0,45	0,20	0,20	0,52	-0,37	-0,41	-0,41	0,58*	-0,28	0,28	0,97**

Ct = caulinita; Gt = goethita; Hm = hematita; Mh = maghemita; Gb = gibbsita; An = anatásio. * e ** correspondem a significância de 5 e 1 %, respectivamente.

presença marcante de formas P ligadas a Ca em Latossolos Vermelhos desenvolvidos de tufito na região do Alto Paranaíba, e evidencia a importância dessas formas no conteúdo de P nativo destes solos. A ausência de correlações significativas entre o P extraído tanto por Mehlich-1 quanto por RM e alguns parâmetros cristalográficos (SI e ASE) obtidos para a Gt e Hm, assim como, com a relação Hm/(Hm+Gt) e os demais minerais presentes na fração argila além de reiterar tal afirmativa, também refletem a importância do material de origem.

Motta et al. (2002), estudando formas de P em Latossolos de sistemas cultivados e não cultivados, constataram maiores valores da relação $P-Ca/(P-Al+P-Fe)$ em um Latossolo Vermelho ácrico sob cultivo, desenvolvido de sedimentos finos do Terciário que recobrem as chapadas do Brasil Central, como também em Latossolo Vermelho distroférico cultivado e não cultivado, desenvolvido de tufito. O primeiro caso, o autor atribuiu ao uso de calagens e adubações fosfatadas pesadas ao longo dos anos, sendo raro, no Brasil, encontrar-se tal solo com teores tão elevados de P disponível; e o segundo caso, à riqueza original do solo em P, o que explicaria as poucas variações nas concentrações entre o solo cultivado e não cultivado. Em concordância às observações de Motta et al. (2002), na amostra LV₆, coletada em área sob remanescente de cerrado, os teores de P obtidos deveu-se predominantemente a contribuição da rocha de origem (tufito), já as amostras LV₇, LV₉ e LV₁₀ coletadas em sistemas cultivados, às contribuições da calagem e adubações fosfatadas durante os ciclos de cultivo, proporcionaram os maiores conteúdos de P nesses solos.

Outro aspecto importante foi o percentual de P obtido na primeira extração em relação ao total após todas as extrações sequenciais com Mehlich-1 e RM (Quadro 5). Os resultados das relações variaram de 1,5 a 9,2 % para os Latossolos e de 22,6 a 35,3

% nos solos com mineralogia 2:1, ambos extraídos com Mehlich-1; e de 11,2 a 26,7 nos Latossolos extraídos por RM (Quadro 5). Deve-se destacar que a RM foi mais eficiente no diagnóstico dos teores de P em relação ao Mehlich-1, observando-se maiores concentrações de P na primeira extração de todas as amostras de horizonte B dos Latossolos estudados, o que é condizente com o observado por Gatiboni et al. (2002) em Latossolo Vermelho distrófico com baixos teores de P disponível. Por outro lado, é importante ressaltar que em solos intemperizados há uma subestimação do P potencialmente disponível, pois extrações sucessivas com o mesmo extrator continuam retirando fósforo do solo (Campello et al., 1994; McKean & Warren, 1996; Rheinheimer et al., 2000; Rheinheimer et al., 2003).

A linearidade dos dados de extrações sucessivas com Mehlich-1 observada para os Latossolos indicam constância no conteúdo de P obtidos ao longo das extrações sequenciais (Figura 4). De maneira inversa, observou-se comportamento logarítmico das curvas das amostras RR₁, VE₁ e VE₂, o que indica o rápido esgotamento dos teores de P nas extrações iniciais. A exaustão do extrator e readsorção do fosfato aos colóides ocorridas em solos argilosos (Bahia Filho et al., 1983), poderia explicar a extração constante observada nos Latossolos. Assim como, a possível presença de formas menos solúveis de P-Ca, como aquelas apatitas mais substituídas em Al, nos solos mais intemperizados, sendo dissolvidas mais lentamente durante as extrações sequenciais.

Nas extrações com RM, observou-se uma tendência de comportamento logarítmico, porém com baixa inclinação das curvas das amostras com maior conteúdo de P (LV₆, LV₇, LV₉ e LV₁₀) extraído (Figura 5). O que reitera a menor solubilidade das formas de P ligadas a Ca existentes em solos altamente intemperizados.

Não foram constatadas variações consideráveis nos teores de Fe₂O₃ e Al₂O₃ obtidos por DCB e oxalato de amônio, após as extrações sequenciais de P com Mehlich-1 e RM (Quadro 7). No entanto, observou-se tendência de maiores teores Fe₂O₃ obtidos nas amostras após extrações com Mehlich-1 (TFSA_M) e RM (TFSA_{RM}), sugerindo possíveis efeitos das extrações com Mehlich-1 e RM na estrutura dos óxidos de ferro insolúveis em DCB.

No que se refere ao Fe₂O₃ e Al₂O₃ extraídos por oxalato de amônio, também não foram verificadas modificações nos seus teores após as extrações sucessivas com Mehlich-1 e RM. A tendência de menores valores para o Al₂O₃ extraídos por oxalato de amônio nas amostras de TFSA_M e TFSA_{RM} reflete a possível participação de

Quadro 7. Teores de Fe e Al obtidos na TFSA antes (TFSA_N) e após 10 extrações sucessivas com Mehlich-1 (TFSA_M) e resina de troca iônica mista (TFSA_{RM}), por extrações sucessivas de ditionito-citrato-bicarbonato e extração única com oxalato de amônio

Perfil	Fe ₂ O ₃ -DCB			Fe ₂ O ₃ -Oxalato			Al ₂ O ₃ -DCB			Al ₂ O ₃ -Oxalato		
	TFSA _N	TFSA _M	TFSA _{RM}	TFSA _N	TFSA _M	TFSA _{RM}	TFSA _N	TFSA _M	TFSA _{RM}	TFSA _N	TFSA _M	TFSA _{RM}
	----- dag kg ⁻¹ -----											
LV ₁	19,86	20,60	20,83	0,96	0,78	1,02	2,19	2,44	2,13	0,63	0,65	0,57
LV ₂	21,22	22,74	21,90	0,97	0,79	0,98	2,09	2,79	2,14	0,76	0,83	0,67
LV ₃	20,81	21,51	21,18	0,81	0,66	0,82	1,85	2,34	1,75	0,78	0,74	0,64
LV ₄	20,73	22,30	21,83	0,91	0,76	0,85	2,11	2,77	2,01	0,77	0,73	0,62
LV ₅	20,39	22,06	20,83	0,71	0,58	0,70	2,40	4,30	2,29	0,86	0,83	0,70
LV ₆	13,42	14,15	14,28	0,78	0,69	0,61	3,92	3,61	3,41	1,34	0,81	1,04
LV ₇	25,18	25,67	27,26	1,44	1,21	1,48	2,34	2,70	2,24	0,79	0,66	0,66
LV ₈	23,48	24,74	24,94	1,42	1,09	1,47	2,23	2,70	2,13	0,79	0,75	0,64
LV ₉	24,37	25,09	25,60	2,56	2,19	2,75	3,28	3,40	3,05	1,20	0,88	1,02
LV ₁₀	20,83	21,57	22,44	1,40	1,20	1,58	2,98	2,65	2,64	1,13	0,69	0,90
LV ₁₁	41,02	41,75	43,00	1,67	1,69	2,03	8,79	8,52	10,00	0,74	0,66	0,76
LV ₁₂	22,28	22,02	21,37	0,72	0,65	0,72	5,13	4,31	4,10	1,19	0,71	0,94
LV ₁₃	18,43	18,52	18,85	0,47	0,36	0,49	2,74	3,23	2,65	0,67	0,71	0,49
LVA ₁	10,00	11,56	8,91	0,27	0,21	0,27	3,02	4,93	2,79	0,98	0,89	0,70

formas de óxidos de alumínio amorfas no conteúdo de P dos solos, conforme também constatado por Fontes & Weed, (1996).

4. CONCLUSÕES

- A hematita e maghemita foram os principais óxidos de ferro da fração argila dos solos.
- A substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} na estrutura da Gt foi superior à da Hm. A Hm apresentou morfologia predominantemente placóide em todos Latossolos Vermelhos e menor valor da área superficial específica em comparação a Gt, refletindo os maiores valores da DMC para a Hm.
- Os teores de P_T mais elevados nos solos de tufito (LV_7 , LV_9 e LV_{10}), juntamente com a correlação significativa e positiva a 1 % de probabilidade ($r = 0,98^{**}$) observada entre os teores de P_T e C_T evidenciam a contribuição de apatitas de corpos máficos/ultramáficos no conteúdo de P_T desses solos.
- As correlações significativas e positivas observadas entre os teores de Ca_T e de P_M ($r = 0,96^{**}$) e P_{RM} ($r = 0,97^{**}$), confirmam a presença marcante de P-Ca em Latossolos Vermelhos desenvolvidos de tufito na região do Alto Paranaíba, e evidencia a importância dessas formas para fator quantidade de P dos solos.
- Uma única extração com o extrator Mehlich-1 ou RM, não é suficiente para estimar o fator quantidade de P tanto em solos jovens quanto aqueles altamente intemperizados, pois extrações sucessivas com o mesmo extrator continuam retirando fósforo do solo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAHIA FILHO, A.F.C.; BRAGA, J.M.; RIBEIRO, A.C. & NOVAIS, R.F. Sensibilidade de extratores químicos à capacidade tampão de fósforo. R. Bras. Ci. Solo, 7:243-249, 1983.
- BARBOSA, O.; BRAUN, O.P.G.; DYER, R.C.; CUNHA, C.A.B.R. Geologia da Região do Triângulo Mineiro. Rio de Janeiro, DNPM/DFPM, 1970. 140p. (Boletim, 136)
- BRAGA, J.M. & DEFELIPO, B.V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. R. Ceres, 21:73-85, 1974.
- CAMPELLO, M.R.; NOVAIS, R.F.; FERNANDEZ, I.E.; FONTES, M.P.F. & BARROS, N.F. Avaliação da reversibilidade de fósforo não-lábil para lábil em solos com diferentes características. R. Bra. Ci. Solo, 18:157-165, 1994.
- CARVALHO FILHO, A. Solos de constituição ferruginosa. In: Solos e ambientes do Quadrilátero Ferrífero (MG) e aptidão silvicultural dos Tabuleiros Costeiros. Lavras: UFLA, 2008. p. 76-155. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, 2008.
- COSTA, S.A.D. Caracterização química, física, mineralógica e classificação de solos ricos em ferro do Quadrilátero Ferrífero. Viçosa: UFV, 2003. 71p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2003.

- CURI, N. & FRANZMEIER, D.P. Effect of parent rocks on chemical and mineralogical properties of some Oxisols in Brazil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51:153-158, 1987.
- CURI, N. & FRANZMEIER, D.P. Toposequence of Oxisols from the Central Plateau of Brazil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:341-346, 1984.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solo. Manual de método e análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1997. 212p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3 Rio de Janeiro, 1988, Anais... Rio de Janeiro, 1988. 425p.
- FABRIS, J.D.; COEY, J.M.D.; JESUS FILHO, M.F.; SANTANA, D.P.; GOULART, A.T.; FONTES, M.P.F.; CURI, N. Mineralogical analysis of a weathering mantle derived from tuffite. *Hyperfine Interactions*, 91:751-757, 1994.
- FABRIS, J.D. & COEY, J.M.D. Espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe e medidas magnéticas na análise de geomateriais. In: ALVAREZ V., V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R.; BARROS, N.F.; MELLO, J.W.V.; COSTA, L.M., eds. Tópicos em ciência do solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2:47-102, 2002.
- FABRIS, J.D.; COEY, J.M.D.; QINIAN Qi; MUSSEL, W.N. Characterization of Mg-rich maghemite from tuffite. *American Mineralogist*, 80:664-669, 1995.
- FABRIS, J.D.; JESUS FILHO, M.F.; MUSSEL, W.N. COEY, J.M.D.; GOULART, A.T. Iron-rich spinels from Brazilian soils. *Hyperfine Interactions*, 110:23-32, 1997a.
- FABRIS, J.D.; MUSSEL, W.N.; COEY, J.M.D.; JESUS FILHO, M.F.; GOULART, A.T. Mg-rich iron oxide spinels from tuffite. *Hyperfine Interactions*, 10:33-40, 1997b.

- FERNANDES, R.B.A. Atributos mineralógicos, cor, adsorção e dessorção de fosfatos em Latossolos do Sudeste brasileiro. Viçosa: UFV, 2000. 265p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2000.
- FONTES, M.P.F. Iron oxide-clay mineral association in Brazilian Oxisols: a magnetic separation study. *Clays Clay Miner.* 40:175-179,1992.
- FONTES, M.P.F. & CARVALHO JR., I.A. Color properties and mineralogical characteristics, evaluated by radiometry, of highly weathered tropical soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 69:1162-1172, 2005.
- FONTES, M.P.F; OLIVEIRA, T.S.; L.M. DA 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. Soc. Am. J.*, 55:1143-1149, 1991.
- FONTES, M.P.F. & WEED, S.B. Phosphate adsorption y clays from Brazilian Oxisols: relationships whit specific surface area and mineralogy. *Geoderma*, 72:377-51, 1996.
- GATIBONI, L.C.; KAMINSKI, J.; RHEINHEIMER, D.S.; SAGGIN, A. Quantificação do fósforo disponível por extrações sucessivas com diferentes extratores em Latossolo Vermelho distroférico. *R. Bras. Ci. Solo*, 26:1023-1029, 2002
- GUIMARÃES, D. Contribuição ao estudo dos tufos vulcânicos da Mata da Corda. Belo Horizonte, Instituto de Tecnologia Industrial, 1955. 31p. (Boletim, 18)
- HSU, P.H. Aluminium oxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Minerals in soil environments*. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.331-378.
- JACKSON, M.L. Soil Clay mineralogical analysis. In: *Soil Clay Mineralogy*. Univ. North Carolina Press: Chapel Hill. 1964.
- KÄMPF, N. & CURI, N. Óxidos de ferro: Indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H. & SCHAEFER, C.E.G.R., eds. *Tópicos em ciência do solo*. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1:107-138, 2000.

- KÄMPF, N.; KLANT, E.; SCHNEIDER, P. Óxidos de ferro em Latossolos do Brasil Sudeste e Sul. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., Rio de Janeiro, 1988. Anais... Rio de Janeiro, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA)- SNLCS/SBCS, p.153-183, 1988a.
- KÄMPF, N.; RESENDE, M.; CURI, N. Iron oxides in Brazilian Oxisols. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP: CLASSIFICATION, CHARACTERIZATION AND UTILIZATION OF OXISOLS, 8., 1986, Rio de Janeiro. Proceedings. Rio de Janeiro, Embrapa, SMSS, AID, UPR, Part 1, p.71-77, 1988b.
- 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.
- KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York, John Wiley & Sons, 1954. 716p.
- 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.
- McKEAN, S.J. & WARREN, G.P. Determination of phosphate desorption characteristics in soils using successive resin extractions. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 27:2397-2417, 1996.
- 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. R. Bras. Ci. Solo, 25:19-32, 2001.
- MOTTA, P.E.F.; CURI, N.; SIQUEIRA, J.O.; VAN RAIJ, B.; FURTINI NETO, A.E.; LIMA, J.M. Adsorção e formas de fósforo em Latossolos: influência da mineralogia e histórico de uso. R. Bras. Ci. Solo, 26:349-359, 2002

- MOURA FILHO, G.; RESENDE, M.; CRUZ, C.D. ALOCA – Programa de estimativa de minerais do solo. Versão 1.0. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25, 1995, Viçosa. Viçosa: SBCS, 1995 (Software).
- NETTO, R.A. Influência da mineralogia da fração argila sobre propriedades físico-químicas de solos brasileiros. Viçosa: UFV, 1996. 144p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 1996.
- NORRISH, K. & TAYLOR, M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. *J. Soil Sci.*, 12:294-306, 1961.
- RAIJ, B. van. Fertilidade do solo e adubação. Piracicaba, Ceres, 1991.343p.
- RAIJ, B.van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J.A. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas, Instituto Agrônomo de Campinas, 2001. 285p.
- RESENDE, M. Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of the Central Plateau of Brazil. West Lafayette, Purdue University, 1976. 237p. (Tese de Doutorado)
- RESENDE, M.; BAHIA FILHO, A.F.C.; BRAGA, J.M. Mineralogia da argila de Latossolos estimada por alocação a partir do teor total de óxidos do ataque sulfúrico. *R. Bras. Ci. Solo*, 11:17-23, 1987.
- RESENDE, M.; SANTANA, D.P.; REZENDE, S.B. Susceptibilidade magnética em Latossolos do Sudeste e do Sul do Brasil. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., Rio de Janeiro, 1988. Anais... Rio de Janeiro, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA)- SNLCS/SBCS, p.233-258, 1988.
- RHEINHEIMER, D.S.; ANGHINONI, I.; CONTE, E.; KAMINSKI, J.; GATIBONI, L.C. Dessorção de fósforo avaliada por extrações sucessivas em amostras de solo provenientes dos sistemas plantio direto e convencional. *Ciência Rural*, 33:1053-1059, 2003.
- RHEINHEIMER, D.S.; ANGHINONI, I.; KAMINSKI, J. Depleção do fósforo inorgânico de diferentes frações provocada pela extração sucessiva com resina em diferentes solos e manejos. *R Bras Ci Solo*, Viçosa, 24:345-354, 2000.

- ROLIM NETO, F.C. Gênese, química, mineralogia e micromorfologia de topolitoseqüências de solos do Alto Paranaíba, MG. Viçosa: UFV, 2002. 143p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, 2002.
- ROLIM NETO, F.C.; SCHAEFER, C.E.G.R.; COSTA, L.V.; CORRÊA, M.M.; FERNANDES FILHO, E.I. & IBRAIMO, M.M. Adsorção de fósforo, superfície específica e atributos mineralógicos em solos desenvolvidos de rochas vulcânicas do Alto Paranaíba (Mg). R. Bras. Ci. Solo, 28:953-964, 2004.
- ROLIM NETO, F.C.; SCHAEFER, C.E.G.R.; FERNANDES FILHO, E.I.; CORRÊA, M.M.; COSTA, L.M.; PARAHYBA, R.B.; GERRA, S.M.S.; HECK, R. Topolitoseqüências de solos de Alto Paranaíba: atributos físicos, químicos e mineralógicos. R. Bras. Ci. Solo, 33:1795-1809, 2009.
- SCHEFFER, F.; VETLE, E.; LUDWEIG, F. On the question of hydrated iron oxides in soil. Chem. Erda, Jena, 18-19:51-64, 1958.
- 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. Clays Clay Miner., London, 19:521-539, 1984.
- SCHWERTMANN, U. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. In: STUCKI, J.W.; GOODMAN, B.A. & SCHWERTMANN, U., (eds.) Iron in soils and clay minerals. Dordrecht, D. Reidel Publishing Company, p.267-308, 1988a.
- SCHWERTMANN, U. Some properties of soil and synthetic iron oxides. In: STUCKI, J.W.; GOODMAN, B.A. & SCHWERTMANN, U., (eds.) Iron in soils and clay minerals. Dordrecht, D. Reidel Publishing Company, p.203-250, 1988b.
- 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., 29:269-276, 1979.

- SCHWERTMANN, U. & KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of Southern and Central Brazil. *Soil Sci.*, 139:344-350, 1985.
- SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (eds.). *Minerals in soil environments*. Madison, Soil Science Society of America, 1989, p.379- 438.
- SILVA, F.C. & RAIJ, B. van. Disponibilidade de fósforo em solos avaliada por diferentes extratores. *Pesq. Agropec. Bras.*, 34:267-288, 1999.
- 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.
- TAYLOR, R.M.; McKENZIE, R.M.; FORDHAM, A.W.; GILLMAN, G.P. Oxide minerals. In *Soils: an Australian viewpoint*. Division of Soils, CSIRO, p. 309-334. 1983. (CSIRO: Melbourne/Academic Press: London)
- TOLEDO, M.C.M. & PEREIRA, V.P. A variabilidade de composição da apatita associada a carbonatitos. *Rev. Inst. Geo.*, 22:27-64, 2001.