

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**MINERALOGIA E ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS
DO RIO GRANDE DO SUL**

**Jessica Souza de Oliveira
(Dissertação)**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**MINERALOGIA E ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS
DO RIO GRANDE DO SUL**

Jessica Souza de Oliveira
Engenheira Agrônoma (UFRGS)

Dissertação apresentada como
um dos requisitos à obtenção do
Grau de Mestre em Ciência do Solo

Porto Alegre (RS) Brasil
Fevereiro de 2015

CIP - Catalogação na Publicação

Souza de Oliveira, Jessica
Mineralogia e adsorção de fósforo em solos do Rio Grande do Sul / Jessica Souza de Oliveira. -- 2015.
65 f.

Orientador: Alberto Vasconcellos Inda Junior.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Faculdade de Agronomia, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Porto Alegre, BR-RS, 2015.

1. composição mineralógica. 2. óxidos de ferro. 3. Óxidos de alumínio. 4. carbono orgânico total. 5. fósforo remanescente. I. Vasconcellos Inda Junior, Alberto, orient. II. Título.

JESSICA SOUZA DE OLIVEIRA

MINERALOGIA E ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS DO RIO GRANDE DO SUL

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Aprovada em 26 de fevereiro de 2015.
Homologada em 27 de maio de 2015.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Paulo César do Nascimento
UFRGS

Prof. Carlos Alberto Bissani
UFRGS

Prof. Douglas Antônio Rogeri
Faculdades de Itapiranga – SC

Orientador – Prof. Alberto Vasconcellos Inda Junior
UFRGS

Inteligência, força e fé.
Provérbio Inca

Dedico esta obra
aos meus pais:
Normélia e Marcos

AGRADECIMENTOS

A Deus, força maior que, por meio das pequenas felicidades e acontecimentos diários, nos mostra o sentido de tudo e todos que acontecem em nosso destino.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, a “mãe UFRGS”, que me acolhe há quase dez anos e fornece o ensino público de qualidade.

À Faculdade de Agronomia da UFRGS, pela estrutura e ensino fornecidos durante a graduação e mestrado.

Ao PPG Ciência do Solo da UFRGS, pela oportunidade da realização deste curso.

Ao Departamento de Solos, por ter me acolhido desde a graduação.

Aos professores que iniciaram esse projeto, em especial Marino José Tedesco, Carlos Alberto Bissani, Egon Klamt e Nestor Kämpf, a quem devo total respeito, admiração e saber científico.

Aos mestres que me acompanham nessa trajetória, pelo conhecimento transmitido.

Ao CNPq, pelo incentivo com a concessão da bolsa de mestrado.

Ao Professor Alberto Vasconcellos Inda, pela orientação, transmissão de conhecimento e apoio ilimitado. Obrigada por me tratar como uma filha ao longo desses sete anos de convívio desde a iniciação científica.

Ao bolsista de iniciação científica Israel, pela dedicação, interesse e amizade.

Ao Adão, pelo auxílio sempre que possível, confiança depositada e relação de amizade construída.

Às amigas que a Agronomia e o PPG me deram, Amanda, Catiline, Daniele, Joelma, Naihana, Vanessa e Paula, pela parceria e apoio nas horas

boas e ruins, no trabalho e fora da faculdade, amizades adicionadas ao longo desse caminho e que pretendo continuar levando comigo.

Às amigas e amigos de uma vida, Cássia, Michelle, Cíntia e Estevan, que entenderam o distanciamento, porém não permitiram que esse afetasse nossa amizade.

Aos demais colegas e amigos do PPG Ciência do Solo, pela convivência divertida, amizade construída e troca de conhecimentos que faz a rotina ser mais leve.

Ao meu irmão Márcio e cunhada Adriana, pelo incentivo constante, apoio incondicional e por nos dar o Tiago e a Laura, multiplicando o amor em nossa família.

Aos meus pais Normélia e Marcos, que sempre fizeram o impossível para que minhas conquistas fossem possíveis.

MINERALOGIA E ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS DO RIO GRANDE DO SUL¹

Autora: Jessica Souza de Oliveira

Orientador: Prof. Alberto Vasconcellos Inda

RESUMO

No Rio Grande do Sul, são escassos os estudos relacionados à identificação e à caracterização de minerais pedogênicos em ampla escala, bem como aqueles que tratam da influência da mineralogia nos aspectos físicos e químicos dos solos. O sistema solo é resultado da combinação de fatores que atuaram ao longo do tempo geológico, fato evidente no estado do Rio Grande do Sul devido a expressiva variabilidade de classes de solos em seu território. Nesse sentido, o estudo objetivou caracterizar a composição mineralógica de solos formados nas diferentes regiões fisiográficas do Rio Grande do Sul e definir combinações físicas, químicas e mineralógicas responsáveis pela adsorção de fósforo nesses solos. Para tal, foram selecionadas 60 amostras representativas de oito classes de solos de pedoambientes oxidados e com distintos graus de intemperização. As amostras foram previamente coletadas sob vegetação natural na camada de 0 a 20 cm de profundidade. Na fração TFSA, foram realizadas análises físicas (granulometria, área superficial específica, suscetibilidade magnética), químicas (carbono orgânico total, teor de óxidos de ferro pedogênicos e óxidos de baixa cristalinidade, teor de fósforo remanescente) e mineralógicas (difratometria de raio x, estimativa dos minerais por área e largura a meia altura). Os dados foram analisados por correlações de Pearson. Os resultados mostraram ampla variação mineralógica devido aos distintos materiais de origem, influenciando a granulometria, ASE e SM. Os valores de COT mostraram relação positiva com os teores de argila e negativa, principalmente, com os teores de Prem, interferindo nos fenômenos de sorção dos solos. Os teores de Fed aumentaram conforme o incremento de argila nos solos e os teores de Feo foram baixos, ambos devido ao avançado estágio de intemperização dos solos. Na fração argila, predomina a caulinita associada a diferentes proporções de argilominerais 2:1 e óxidos de ferro. A adsorção de fósforo apresenta relação expressiva com os teores de argila, de óxidos de ferro, de carbono orgânico total e, conseqüentemente, com a área superficial específica do solo.

Palavras-chaves: composição mineralógica, óxidos de ferro, óxidos de alumínio, carbono orgânico total, fósforo remanescente.

¹ Dissertação de Mestrado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. (65 p.) Fevereiro, 2015. Trabalho realizado com apoio financeiro do CNPq.

MINERALOGY AND PHOSPHORUS ADSORPTION IN SOILS OF RIO GRANDE DO SUL²

Author: Jessica Souza de Oliveira

Adviser: Prof. Alberto Vasconcellos Inda

ABSTRACT

There are few studies in Rio Grande do Sul making relations with the identification and characterization of pedogenic minerals on a large scale, as well as those that establish the influence of mineralogy on physical and chemical aspects of the soil. The soil system is a result of combination of factors that acted over geological time, an evident fact in Rio Grande do Sul state of due to significant variability of soil classes on his territory. Therein, the study intent to characterize the mineralogical composition of soils formed in distinct geographical regions of Rio Grande do Sul and define physical, chemical and mineralogical combinations responsible for phosphorus adsorption in these soils. However, we selected 60 representative samples of eight soil classes of oxidics pedoenvironments and with distinct degrees of mineral weathering. The samples were previously collected under natural vegetation in the 0 to 20 cm deep. In TFSA fraction, were performed physical (soil texture, specific surface area, magnetic susceptibility), chemical (total organic carbon, content of pedogenic (Fed) and low cristalinity (Feo) iron oxides, remaining phosphorus content (Prem)) and mineralogical analyzes (X ray diffraction, estimation per area and width at half height of minerals). Data were analyzed by Pearson correlations. The results showed wide mineralogical variation due to different parent materials, influencing the soil texture, SSA and MS. The TOC values were closely related with the clay fraction and negative relationship, especially with the levels of Prem, interfering in soil sorption phenomena. The Fed contents increased with the clay fraction and Feo contents were low, both due to the advanced soil stage of weathering. The clay fraction had predominantly kaolinite associated with different ratios of 2: 1 clay minerals and iron oxides. The phosphorus adsorption shows a significant relationship with the clay fraction, iron oxides, total organic carbon and, consequently, with the specific surface area of the soil.

Keywords: mineralogical composition, iron oxides, aluminium oxides, total organic carbon, remaining phosphorus.

² M.Sc. Dissertation in Soil Science. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. (65 p.) February, 2015. Research work supported by CNPq.

SUMÁRIO

	Pág.
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	13
3.1 Seleção e preparo das amostras de solos.....	13
3.1.1 Coleta da fração argila.....	18
3.1.2 Fração argila desferrificada	18
3.2 Análises físicas	18
3.2.1 Análise granulométrica	18
3.2.2 Área superficial específica (ASE).....	19
3.2.3 Suscetibilidade magnética	19
3.3 Análises químicas.....	19
3.3.1 Carbono orgânico total (COT).....	19
3.3.2 Dissoluções seletivas dos óxidos de ferro	20
3.3.3 Determinação do fósforo remanescente (Prem)	20
3.4 Análises mineralógicas	21
3.4.1 Difractometria de raios-X (DRX).....	21
3.4.2 Estimativa dos minerais.....	21
3.5 Análise dos resultados.....	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
4.1. Análises físicas	23
4.1.1. Granulometria	23
4.1.2. Área superficial específica (ASE)	24
4.1.3. Suscetibilidade magnética	24
4.2. Análises químicas.....	28
4.2.1. Carbono orgânico total (COT).....	28
4.2.2. Dissoluções seletivas dos óxidos de ferro	29
a) Extração com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB-Na)	29
b) Extração com oxalato de amônio	29
4.3. Análise dos parâmetros mineralógicos por difratometria de raios-X (DRX)	32
4.4. Análise do fósforo remanescente	35
4.4.1. Teores de fósforo remanescente (Prem) no grupo dos 60 solos	35
4.4.2. Teores de fósforo remanescente (Prem) por ordem de solo	38
5. CONCLUSÕES.....	42

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43
7. APÊNDICES	52

RELAÇÃO DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1. Classificação taxonômica, código, município, unidade de mapeamento e material de origem dos solos selecionados para o estudo.....	15
Tabela 2. Classes e atributos físicos dos solos do Rio Grande do Sul.....	25
Tabela 3. Coeficientes de correlação (r) simples de Pearson e valor p para o grupo de 60 solos.	27
Tabela 4. Classes e atributos químicos dos solos do Rio Grande do Sul.....	31
Tabela 5. Classes e atributos mineralógicos dos solos do Rio Grande do Sul.	34

RELAÇÃO DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Mapa do estado do Rio Grande do Sul mostrando a distribuição de 60 amostras de solos de acordo com a localização dos municípios onde foram coletados.	14
Figura 2. Relação entre os teores de fósforo remanescente (Prem) e os teores de argila em 60 solos do Rio Grande do Sul.	36
Figura 3. Relação entre os teores de fósforo remanescente (Prem) e os teores de óxidos de ferro pedogênicos cristalinos (Fed) (a) e entre os teores de carbono orgânico total (COT) (b) em 60 solos do Rio Grande do Sul.....	38
Figura 4. Relação entre os teores de fósforo remanescente (Prem) e os teores de argila (a), óxidos de ferro pedogênicos cristalinos (Fed) (b) e largura à meia altura da caulinita (LMA-Ct) (c) em Latossolos e Nitossolos.....	39
Figura 5. Relação entre os teores de fósforo remanescente (Prem) e os teores de argila (a) e óxidos de ferro pedogênicos cristalinos (Fed) (b) em Argissolos e Plintossolos.....	40
Figura 6. Relação entre os teores de fósforo remanescente (Prem) e os teores de carbono orgânico total (COT) (a) e valores de área superficial específica (ASE) (b) em Cambissolos e Chernossolos.....	41

RELAÇÃO DE APÊNDICES

Apêndice 1. Difrátogramas de raios-X (DRX) da fração argila desferrificada orientada da classe dos Latossolos.....	53
Apêndice 2. Difrátogramas de raios-X (DRX) da fração argila desferrificada orientada da classe dos Argissolos.....	55
Apêndice 3. Difrátogramas de raios-X (DRX) da fração argila desferrificada orientada da classe dos Cambissolos.....	57
Apêndice 4. Difrátogramas de raios-X (DRX) da fração argila desferrificada orientada da classe dos Chernossolos.....	58
Apêndice 5. Difrátogramas de raios-X (DRX) da fração argila desferrificada orientada da classe dos Vertissolos.....	59
Apêndice 6. Difrátogramas de raios-X (DRX) da fração argila desferrificada orientada da classe dos Luvisolos.....	60
Apêndice 7. Difrátogramas de raios-X (DRX) da fração argila desferrificada orientada da classe dos Plintossolos.....	61
Apêndice 8. Difrátogramas de raios-X (DRX) da fração argila desferrificada orientada da classe dos Nitossolos.....	62
Apêndice 9. Coeficientes de correlação (r) simples de Pearson e valor p por ordem de solos – Grupo 1: Latossolos e Nitossolos.....	63
Apêndice 10. Coeficientes de correlação (r) simples de Pearson e valor p por ordem de solos – Grupo 2: Argissolos e Plintossolos.....	64
Apêndice 11. Coeficientes de correlação (r) simples de Pearson e valor p por ordem de solos – Grupo 3: Cambissolos, Chernossolos, Luvisolos e Vertissolos.....	65

1. INTRODUÇÃO

Dentre os temas abordados em Ciência do Solo no Rio Grande do Sul, são escassos aqueles relacionados à identificação e a caracterização de minerais pedogênicos em ampla escala, bem como aqueles que tratam da influência da mineralogia nos aspectos químicos e físicos do solo.

O estudo dos minerais que compõem o solo pode inferir e complementar resultados da pesquisa científica. Por vezes, somente a caracterização química ou as condições de fertilidade não suprem as respostas necessárias. É importante que sejam compreendidos os processos de alteração que ocorreram até que as condições atuais tenham sido estabelecidas.

A mineralogia está diretamente ligada aos fatores nutricionais do solo. É a partir do intemperismo que os nutrientes são liberados para a solução do solo, incorporados a novas fases minerais ou saem do sistema por lixiviação. As condições pedoambientais (temperatura, pH, umidade) são determinantes sobre esses componentes formados, os quais terão efeito sobre as características do solo e o desenvolvimento das plantas.

O solo e seus componentes são resultado da combinação de fatores como clima, material de origem, relevo e organismos, que atuaram ao longo do tempo (Jenny, 1941). No Rio Grande do Sul isso fica evidente pela expressiva variabilidade de classes de solos ocorrentes mapeadas no Levantamento de Reconhecimento de Solos do estado do Rio Grande do Sul. Tal variabilidade decorre principalmente da diversidade de províncias geológicas (Escudo Sul-Rio-Grandense, Depressão Central, Planalto Rio-Grandense e Planície Costeira) (Holz & De Ros, 2002) e da diversidade climática (Moreno, 1961).

Uma parte dos estudos sobre a mineralogia dos solos do RS enfatiza aspectos de gênese (Kämpf, 1971; Dick, 1986; Pedron et al., 2012; Medeiros et al., 2013). Outra parte relaciona a composição mineralógica com aspectos de comportamento do solo quanto a fatores químicos (Melo et al. 2004; Fraga et al., 2009; Tomasi et al., 2012; Fink, 2012). Esses estudos tem mostrado que, pontualmente, a qualidade da composição mineralógica tem interferido nos fenômenos de sorção de nutrientes. Por consequência disso, os fenômenos de adsorção de ânions em solos do estado vem sendo amplamente estudados. O fósforo é um dos elementos essenciais ao desenvolvimento das plantas e também o mais escasso, visto que a dominância de óxidos e argilominerais de superfícies reativas na fração argila, aliada às condições ácidas desses solos desfavorecem a disponibilidade do fosfato às plantas. Portanto, é necessária uma análise abrangente do comportamento desse íon diante dos diferentes solos ao longo do território do estado.

O presente estudo tem caráter de ciência básica e complementar, pretendendo ampliar o conhecimento atual acerca da mineralogia dos solos do estado do Rio Grande do Sul por meio de um grupo expressivo de solos, relacionando-os com a adsorção de fósforo. A hipótese é que a variabilidade de solos no estado do Rio Grande do Sul resultou em distintas composições mineralógicas e, conseqüentemente, em diferentes capacidades de adsorção do elemento fósforo que são intensificadas por outros atributos físicos e químicos. Para tal, o estudo objetivou (i) fazer uma caracterização da composição mineralógica de solos do estado e (ii) definir combinações físicas, químicas e mineralógicas responsáveis pela adsorção de fósforo nesses solos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O estado do Rio Grande do Sul (RS) tem uma expressiva diversidade de solos, resultado das diversas combinações dos fatores de formação do solo que atuaram em suas distintas regiões fisiográficas ao longo do tempo (Streck et al., 2008). A variabilidade geológica, climática e geomorfológica determinou pedoambientes oxidados e hidromórficos, onde ocorrem solos com diferentes graus de intemperismo, feições morfológicas e condições de fertilidade.

No extenso território do RS, com cerca de 282.000 km² (IBGE, 2013), o modelo de formação do solo equacionado por Jenny (1941) atuou de maneira complexa. Os fatores ambientais clima (c), relevo (r), organismos (o), material de origem (m) e outros não especificados (...) são variáveis que, ao longo do tempo de atuação (t) formam o solo (S), sendo a interação expressa pela equação (Jenny, 1941):

$$S = f(c, o, r, m, t, \dots)$$

Quanto a sua importância, o material de origem se refere à rocha ou sedimento que forneceu o material para a formação do solo, funcionando como a memória do material geológico sobre o qual os solos se originaram. A atuação do clima por meio da variação sazonal da precipitação pluviométrica e da temperatura intensifica as reações de dissolução e remoção dos materiais do solo, sendo a quantidade de água presente no solo o principal agente transformador desses minerais. O relevo considera a distribuição dos solos ao longo da paisagem de acordo com a conformação do terreno, exercendo efeitos diretos sobre os processos de formação. Quanto aos organismos vivos, compreendem a fauna e a flora que iniciam sua colonização sobre os materiais minerais do solo e, por fim, criam o substrato que suporta espécies vegetais

superiores. Por fim, a atuação desses fatores de formação ao longo do tempo geológico permite o desenvolvimento de perfis de solo (Streck et al., 2008; Kämpf & Curi, 2012). No RS, o material de origem, o relevo e o clima são os fatores que mais interferiram na diferenciação dos solos (Brasil, 1973; IBGE, 1986; Streck et al., 2008).

A geologia do RS é formada por quatro províncias geológicas principais descritas em ordem decrescente de tempo de formação (Holz & De Ros, 2002; Streck et al., 2008): (i) o Escudo Sul-Rio-Grandense, com rochas que datam do período Cambriano (~542 Ma) até o Arqueano (mais de 2500 Ma), apresenta relevo ondulado a forte ondulado, de 100 a 500 m de altitude e é composto por granitos, gnaisses, xistos e quartzitos, em parte recobertos por arenitos e siltitos; (ii) a Depressão Central, cuja formação teve início no período Permiano (~299 Ma), apresenta relevo suave ondulado a ondulado e altitudes de 40 a 100 m e caracteriza-se por uma sucessão de deposições variadas de rochas sedimentares, como arenitos, siltitos e argilitos; (iii) o Planalto Rio-Grandense, é constituído por rochas ígneas extrusivas (basaltos e riolitos) formadas por derrames vulcânicos ocorridos no período Cretáceo (140-130 Ma), possui relevo plano a suave ondulado entrecortado por escarpas e vales profundos, variando de 100 a 1400 m de altitude; e (iv) a Planície Costeira, com relevo plano a suave ondulado, se situa em cotas com menos de 40 m, sendo a província mais jovem e formada por sedimentos inconsolidados recentes (areias, siltes e argilas) depositados a partir do final do Período Terciário e durante o Quaternário (há menos de 2 Ma).

Os dados climatológicos (Moreno, 1961; Maluf, 2000) mostram que a principal característica pluviométrica no RS é apresentar chuvas bem distribuídas ao longo do ano em seu território, com tendência a índices crescentes que variam de 1.200 a 2.500 mm ano⁻¹ no sentido sul-norte do estado. Quanto à amplitude térmica anual, o estado apresenta temperaturas abaixo de 0 °C no inverno e acima de 30 °C em dias quentes durante o verão. As maiores altitudes ficam nos Campos de Cima da Serra, região mais fria do estado, enquanto que o extremo oeste representa a região mais quente (Camargo et al., 2002).

Essa ampla variabilidade dos processos de formação do solo no RS é expressa, entre outros (IBGE, 1986), no Levantamento de Reconhecimento

de Solos do Estado do Rio Grande do Sul (Brasil, 1973), no qual são descritas e mapeadas 12 das 13 ordens de solos descritas atualmente no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2013; Streck et al., 2008).

Como descrito anteriormente, são consequências dessa diversidade de classes de solos as variações na sequência e tipo de horizontes pedogenéticos nos perfis de solos, no que se refere a características morfológicas, como espessura, cor, textura, consistência, etc., bem como variações no comportamento físico (Dick & Schwertmann, 1996; Ferreira et al., 1999; Duiker et al., 2003; Vitorino et al., 2003; Inda Junior et al., 2007; Ajayi et al., 2009a; Ajayi et al., 2009b) e químico (Fontes & Weed, 1996; Almeida et al., 2003; Fink et al., 2014) desses solos, os quais decorrem fundamentalmente da composição mineralógica dos mesmos.

Os estudos relacionados à identificação e caracterização de minerais pedogênicos têm sido pontuais no estado do RS. Geralmente, ocorrem em topossequências ao longo de diferentes regiões fisiográficas. Como exemplo, podemos citar os trabalhos a seguir. Kämpf (1971) estudou uma topossequência de solos (Latosolos e Nitossolos) desenvolvidos de basalto no Planalto, observando a presença de caulinita e argilominerais 2:1 de baixa cristalinidade. Em outro estudo de Latossolos e Argissolos do Planalto, Kämpf & Klamt (1978) constataram a presença de caulinita, óxidos de ferro cristalinos e de baixa cristalinidade como minerais predominantes nesses solos, também de basalto. Em menor proporção, observaram argilominerais 2:1, gibbsita, quartzo, entre outros.

Quanto à composição mineralógica de horizontes B em Cambissolos, Kämpf & Dick (1984) determinaram que onde o ambiente apresentou maior teor de material orgânico e baixas temperaturas foi favorecida a redução do Fe e neoformação de goethita, sendo este o óxido de ferro que predominou. O mesmo havia sido encontrado anteriormente por Pötter & Kämpf (1981), concluindo que a presença de compostos orgânicos favoreceu a formação de goethita em detrimento da hematita. Dick (1986) caracterizou química e mineralogicamente uma gama de amostras de horizontes B latossólicos de solos brasileiros e concluiu que o caráter gibbsítico em solos altamente intemperizados aumenta a adsorção de P na fração argila.

Kämpf et al. (1995a) observaram o intemperismo mineral em cinco perfis sobre basalto, mostrando a relação estreita entre a intensidade de lixiviação e a posição ocupada pelo solo no relevo, constatando a ocorrência de esmectitas que vão sendo alteradas em caulinita e óxidos de ferro desde a planície até o topo da catena. Pedron et al. (2012) determinaram o intemperismo em Neossolos de mesma litossequência e concluíram que o clima se mostrou como o principal fator de interferência nos processos de formação dos minerais. Cogo (1972) caracterizou quatro perfis de solos (Neossolos, Chernossolos, Vertissolos) em uma topossequência basáltica na região da Campanha e verificou a presença de argilominerais 2:1 em maior proporção devido ao menor intemperismo desses solos em relação aos demais basálticos. Medeiros et al. (2013) estudou a gênese de solos (Neossolos, Cambissolos e Argissolos) desenvolvidos de granito na região de Porto Alegre, constatando a ocorrência de perfis pouco profundos e presença de argilominerais 2:1 e minerais primários em sua composição mineralógica.

A composição mineralógica da fração argila dos solos é resultado do grau de intemperismo e das condições pedoambientais (Zanardo & Marques Jr., 2009). Melfi & Pedro (1977) destacam a hidrólise como a principal reação intempérica na formação de solos no Brasil. A reação de hidrólise resulta na despolimerização da estrutura dos silicatos, com a liberação de silício e de cátions básicos para a solução. Assim, conforme a intensidade da hidrólise e da lixiviação, é definida a composição mineralógica dos solos (Kämpf et al., 2012).

Pedro et al. (1969) classificaram os níveis de hidrólise em três classes: bissialitização, monossialitização e alitização. Na bissialitização a hidrólise é parcial devido o fluxo de água ser pouco intenso e a lixiviação ser fraca, determinando uma dessilicação e perda de cátions limitada e a formação preferencial de argilominerais do tipo 2:1 (ex. vermiculitas e esmectitas). Na monossialitização o fluxo de água é moderado, a lixiviação se acentua e a dessilicação é moderada favorecendo a formação de argilominerais do tipo 1:1 (ex. caulinita). Quando o fluxo de água é muito intenso, a lixiviação é expressiva e a dessilicação do sistema é completa, permanecendo apenas elementos de baixa mobilidade como o alumínio e/ou o ferro que precipitarão na forma de óxidos de alumínio (ex. gibbsita) e de ferro (ex. hematita, goethita).

Este processo de perda drástica de silício e cátions básicos é denominado de alitização (Melfi & Pedro, 1977; Kämpf et al., 2012).

Em algumas situações, no entanto, onde a hidrólise é limitada e a intensidade de lixiviação é fraca, ocorre apenas uma alteração parcial da estrutura, não ocorrendo a dissolução e posterior neoformação, e sim reações de transformação dos minerais no estado sólido. A remoção do potássio nas entrecamadas das micas (Resende et al., 2011), bem como a ocupação das entrecamadas de argilominerais 2:1 por polímeros de alumínio, são exemplos dessas transformações (Sposito, 1989).

Na fração argila de solos tropicais e subtropicais predominam diferentes proporções de argilominerais do tipo 1:1 (caulinita), de óxidos de ferro (goethita, hematita, maghemita e ferrihidrita) e de alumínio (gibbsita), associados com menores quantidades de argilominerais 2:1 (vermiculita e esmectitas) (Schaefer et al., 2008; Curi & Kämpf, 2012). Considerando o estado do RS, de um modo geral, os solos da região oeste e Campanha apresentam uma composição mineralógica constituída por argilominerais 2:1 (esmectitas), associados com caulinita de baixa cristalinidade, com reduzida concentração de óxidos de ferro e ausência de óxidos de alumínio; na região central a composição apresenta caulinita, óxidos de ferro cristalinos, baixa concentração de óxidos de alumínio e argilominerais 2:1 que, quando presentes, são do tipo 2:1 com polímeros de alumínio nas entrecamadas (2:1 HE); e predomínio de caulinita e óxidos de silício (quartzo) na região litorânea do estado. Souza Junior et al. (2007) constataram que as variações litológicas e climáticas são os principais fatores responsáveis pela diversidade mineralógica da fração argila em solos da região sul do Brasil.

Os argilominerais 2:1 são filossilicatos formados pela transformação de minerais primários no estado sólido ou por reações de dissolução/neoformação destes. Sua estrutura apresenta duas lâminas de tetraedros de silício intercaladas por uma lâmina octaedral. Fazem parte desse grupo as micas, vermiculitas e esmectitas (Kämpf & Curi, 2003). As micas, mesmo que consideradas não-expansivas em comparação aos demais minerais 2:1 desse grupo (Fanning et al., 1977; Kämpf & Curi, 2003), apresentam substituição de Al por Si nas entrecamadas, conferindo alta concentração de cargas que acabam sendo ocupadas principalmente por K⁺.

As esmectitas têm substituições isomórficas por íons de mesma valência ou, ainda, íons com carga menor que geram cargas negativas nas camadas (Kämpf & Curi, 2003), conferindo CTC de 50 a 160 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ (Borchardt, 1989). Em comparação aos demais minerais desse grupo, a vermiculita apresenta estrutura de camadas similar às micas, porém com maior capacidade expansiva em água e líquidos orgânicos, semelhante às esmectitas, com menor carga negativa líquida na camada e presença de mais ferro (Kämpf & Curi, 2003). O espaço entrecamadas é ocupado por cátions (Mg, Ca, Na, K) e essas substituições geram CTC que varia de 115 a 250 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ (Douglas, 1977), sendo as mais altas observadas no solo mesmo que parte esteja bloqueada por polímeros hidróxi-Al, formando a vermiculita com hidróxi-Al entrecamadas (VHE) (Kämpf & Curi, 2003).

A caulinita é o argilomineral mais abundante e de maior ocorrência em solos tropicais e subtropicais (Resende et al., 2011), formada por reações de dissolução/neoformação a partir de diversos materiais de origem onde haja remoção parcial de cátions básicos e dessilicação (Kämpf & Curi, 2003). Minerais como caulinita e óxidos são muito resistentes visto que já são produtos do ambiente de intemperização (Kämpf et al., 2009). Devido a sua estrutura composta por uma lâmina tetraedral de silício e uma lâmina octaedral de alumínio (1:1) (Resende et al., 2011), a caulinita confere grande estabilidade física ao solo, pois não expande ou contrai conforme a variação da umidade no solo (Kämpf et al., 2012). Por apresentar cargas variáveis de acordo com o pH do solo, podem reter ânions e matéria orgânica em solos que apresentam pH ácido. Neste sentido, embora não possuam uma área superficial específica expressiva (aproximadamente $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), são importantes minerais em processos de adsorção devido sua ampla ocorrência e concentração em solos de regiões tropicais e subtropicais (Kämpf et al., 2012).

Os óxidos de ferro são minerais formados a partir da liberação do ferro pelo intemperismo dos minerais primários e secundários. Os diferentes tipos ocorrem conforme as condições pedoambientais (temperatura, umidade, pH, potencial redox, teor de matéria orgânica, etc.) sob as quais foram formados (Schwertmann & Taylor, 1989; Kämpf & Curi, 2000; Resende et al., 2011; Kämpf et al., 2012). Em ambientes aeróbicos, predominam os tipos cristalinos hematita, goethita e maghemita. Em ambientes menos oxidantes,

predominam os minerais goethita, ferrihidrita e lepidocrocita que, geralmente, apresentam menor cristalinidade. Também apresentam carga dependente do pH e possuem uma expressiva amplitude de área superficial específica (25 a 170 m² g⁻¹ para óxidos cristalinos; e 150 a 600 m² g⁻¹ para óxidos de baixa cristalinidade) (Schwertmann, 1988b; Schwertmann & Kämpf, 1985; Fontes & Weed, 1996; Bigham et al., 2002; Inda Junior & Kämpf, 2005), a qual tem relação com o grau de cristalinidade dos cristalitos (Borggaard, 1982).

A gibbsita é o óxido de alumínio mais comum em solos, sendo formada a partir de qualquer aluminossilicato existente em ambiente com forte intemperização e dessilicação extrema. Apresenta cargas dependentes de pH, sendo positivas abaixo do seu PCZ (Meurer et al., 2006) e tem ocorrência favorecida em clima quente e úmido, sob materiais de origem intensamente alterados (Kämpf et al., 2009).

Considerando a destacada diversidade mineralógica dos solos que cobrem o território do RS, é previsível e já constatado que os mesmos apresentem comportamentos químicos distintos, com destaque a processos de adsorção, quando um elemento acumula na superfície de um sólido, e dessorção, quando esse elemento é liberado para a solução (Meurer et al., 2006).

Nesse contexto, o fósforo (P), que é um elemento essencial ao desenvolvimento das plantas e está sob formas de baixa disponibilidade em solos altamente intemperizados (Fink et al., 2014), apresenta-se como um dos principais limitantes para a produção agrícola (Novais & Smyth, 1999). O P é fortemente adsorvido pelos componentes minerais dominantes na fração argila e, segundo Fox e Searle (1978), tem a seguinte ordem de preferência de adsorção: óxidos de ferro e alumínio de baixa cristalinidade > óxidos de ferro e alumínio cristalinos > argilominerais 1:1 > argilominerais 2:1. Sua forte adsorção pelos minerais que predominam na fração argila dos solos tropicais e subtropicais do Brasil (Nitzsche et al., 2008; Schaefer et al., 2008), reduz expressivamente sua disponibilidade às plantas.

Na superfície dos óxidos de ferro, óxidos de alumínio e da caulinita ocorrem grupos OH⁻ reativos passíveis de serem deslocados por ânions, como o fosfato. A esse mecanismo de adsorção dá-se o nome de adsorção específica ou quimiossorção, na qual a reação de troca de ligantes forma

complexos de esfera interna (CEI). Essa reação pode ser revertida, no entanto sua especificidade faz com que a adsorção ocorra em detrimento da dessorção desses ânions (Meurer et al., 2006).

Constatando-se a maior ocorrência de solos ácidos no RS, nos quais a solução do solo tem pH ácido que favorece a adsorção, o resultado é o predomínio de cargas positivas nas superfícies de seus componentes minerais, nas quais são adsorvidos os íons fosfato (PO_4^{3-} , H_2PO_4^- e HPO_4^{2-}).

Os teores de C orgânico têm estreita relação com a fase mineral e a disponibilidade de nutrientes no solo. Tratando-se do P, a matéria orgânica do solo (MOS) pode aumentar sua adsorção por meio de pontes catiônicas entre os grupos funcionais da MOS, cátions (Al^{3+} , Fe^{3+} e Ca^{2+}) e o íon fosfato, ou diminuí-la por bloqueio dos sítios de adsorção. A matéria orgânica pode formar um elo entre a superfície dos minerais e o íon fosfato, mecanismo chamado de ponte de cátions (Zhou et al., 1994; Dick et al., 2009). Essa sorção via pontes catiônicas pode formar complexos de esfera externa (CEE) com os cátions trocáveis das superfícies dos minerais e/ou complexos de esfera interna (CEI) quando coordenados diretamente às superfícies (Dick et al., 2009). Em caso de bloqueio, os ânions de ácidos orgânicos podem complexar Fe^{3+} e Al^{3+} , se adsorver à superfície de óxidos e, assim, bloquear os sítios de adsorção do P (Mesquita Filho & Torrent, 1993).

A disponibilidade do P também vai depender das formas como ele ocorre e do seu equilíbrio no solo: $P_{\text{solução}} \Leftrightarrow P_{\text{lável}} \Leftrightarrow P_{\text{não lável}}$ (Alvarez, 2000; Raij, 2011). Existe uma parte do fósforo que permanece em solução na forma lável, sendo responsável por manter o equilíbrio entre a fase solúvel e a não lável. Ou seja, quando a planta retira fósforo da solução, parte do fósforo lável é liberado para repor e manter o equilíbrio. Ao longo do tempo, o fósforo lável vai se transformando em formas mais recalcitrantes, como o fósforo não lável, responsável pela maior parte do fósforo inorgânico do solo (Raij, 2011). Ao mesmo tempo, o P da solução pode ser absorvido pelas plantas, ligar-se à fração húmica (P orgânico) e mineral (adsorção específica e não-específica) e ser precipitado com íons Ca^{2+} e Al^{3+} , dependendo do pH do solo (Melo et al., 2009). Ainda, mesmo que a quantidade desse elemento seja alta no solo, apenas uma pequena parcela tem baixa energia de ligação capaz de ser dessorvida devido a sua alta estabilidade na fase sólida (Gatiboni, 2003).

A interação entre os constituintes minerais do solo e o P tem sido avaliada pela capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP), a qual pode ser calculada pela equação ajustada de Langmuir (Olsen & Watanabe, 1957), entre outras. Almeida et al. (2003) e Fink et al. (2014) avaliaram essa interação em solos com diferentes composições mineralógicas do sul do Brasil e mostraram uma expressiva variação da CMAP, em geral correlacionada a tipos cristalinos de óxidos de ferro e alumínio. No Brasil, a maioria dos autores destaca que solos com predomínio de goethita e gibbsita adsorvem mais P que solos hematíticos e caulíníticos (Fontes & Weed, 1996; Almeida et al., 2003; Cessa et al., 2009; Fink et al., 2014).

Uma forma mais simples e rápida de avaliar a interação entre os minerais pedogênicos e o P é o método do fósforo remanescente (P-remanescente). O método determina a concentração de P na solução de equilíbrio após a agitação de uma amostra de TFSA por 1 hora em solução com quantidade conhecida de fósforo, avaliando a capacidade de adsorção desse elemento e quantificando o que permanece em solução (Alvarez, 1999; Rogeri, 2013). Além de poder substituir a análise textural na recomendação da adubação fosfatada, a qual considera somente o teor de argila independente de sua composição mineralógica, o método do P remanescente ainda apresenta estreita correlação com a capacidade máxima de adsorção de fósforo (Rogeri, 2013).

Uma vantagem fundamental em estudos de mineralogia é a relativa facilidade de se definir a composição mineralógica de solos e características intrínsecas de minerais pedogênicos. Para tanto, são usadas técnicas de análise no estado sólido, como a difração de raios-X (DRX) (Amonette & Zelazny, 1994) e a susceptibilidade magnética (Torrent et al., 2007), geralmente associadas a procedimentos químicos de dissolução seletiva (Schwertmann, 1964; Mehra & Jackson, 1960; Kämpf & Schwertmann, 1982). A DRX é a técnica predominantemente usada para identificar compostos cristalinos em rochas, sedimentos e solos (Resende et al., 2011). A DRX possibilita ainda estabelecer características mineralógicas como a cristalinidade, a qual compreende o ordenamento cristalino, o tamanho e a morfologia de cristais pedogênicos. Isso é possível, pois cada mineral apresenta um ordenamento estrutural de seus átomos, ânions e cátions,

gerando o retículo cristalino. Estas celas unitárias repetidas sistematicamente no espaço formam a matéria cristalina, ou seja, os cristais. Podemos identificar especificamente um mineral por meio da distância interplanar entre dois planos paralelos, chamada de espaçamento d (em nanômetros) (Zanardo & Marques Júnior, 2009).

A cristalinidade está relacionada com a área superficial específica (ASE) do solo, a qual interfere expressivamente nos processos de adsorção de nutrientes. Os métodos mais utilizados para a determinação da ASE são o de adsorção de nitrogênio (N_2 BET) e de adsorção de H_2O . Geralmente, a área determinada por adsorção de H_2O tende a ser maior do que a área determinada por adsorção de N_2 , diferença justificada tanto pela diferença de polaridade quanto pelo pequeno tamanho da molécula de água que consegue penetrar em superfícies que a molécula de nitrogênio, por ser maior, não consegue (Borggaard, 1982; Tomasi et al., 2012; Inda et al., 2014).

Conforme o exposto, o estudo tem como hipótese que a diversidade de classes de solos no estado do Rio Grande do Sul forma distintas composições mineralógicas, as quais, conseqüentemente, apresentam considerável amplitude de capacidade de adsorção de fósforo. Ainda que, associado a este fator, demais atributos físicos e químicos terão suas características de adsorção intensificadas. Neste sentido, o estudo objetivou: (i) caracterizar a composição mineralógica de solos formados nas diferentes regiões fisiográficas do Rio Grande do Sul e (ii) definir os atributos físicos, químicos e mineralógicos responsáveis pela adsorção de fósforo nesses solos.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Seleção e preparo das amostras de solos

As amostras de solos selecionadas para o estudo pertencem ao Banco de Solos do Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Na década de 1980 o Departamento de Solos foi contratado para a execução do relatório técnico da Finep intitulado “Fontes de nutrientes para o aumento da produtividade agrícola” (1981 – 1983), no qual foi anexado o “Levantamento dos teores de nutrientes das plantas em solos do Rio Grande do Sul”. Para tal estudo, foram coletadas em torno de 1000 amostras de solos do RS sob diferentes tipos de uso, com base nas unidades de mapeamento de solos descritas no Levantamento de Reconhecimento de Solos do estado do Rio Grande do Sul (Brasil, 1973). A amostragem foi representativa da maioria das classes de solos em áreas nativas e em áreas cultivadas com lavouras do estado. No banco de solos, constam 269 amostras coletadas sob vegetação natural de mata e pastagem nativa. Destas, foram selecionadas 60 amostras (Figura 1) representativas de oito classes de solos descritas no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2013) (Tabela 1). As classes de solos selecionadas são de pedoambientes oxidantes, embora apresentem distintos graus de intemperização.

As amostras de solos foram coletadas sob condição de vegetação natural (mata ou pastagem nativa) na camada de 0 a 20 cm de profundidade. As amostras foram secadas ao ar, destorroadas e passadas em peneiras com malha de 2 mm para obtenção da fração terra fina seca ao ar (TFSA). Uma parte dessas amostras foi reservada para o atual estudo.

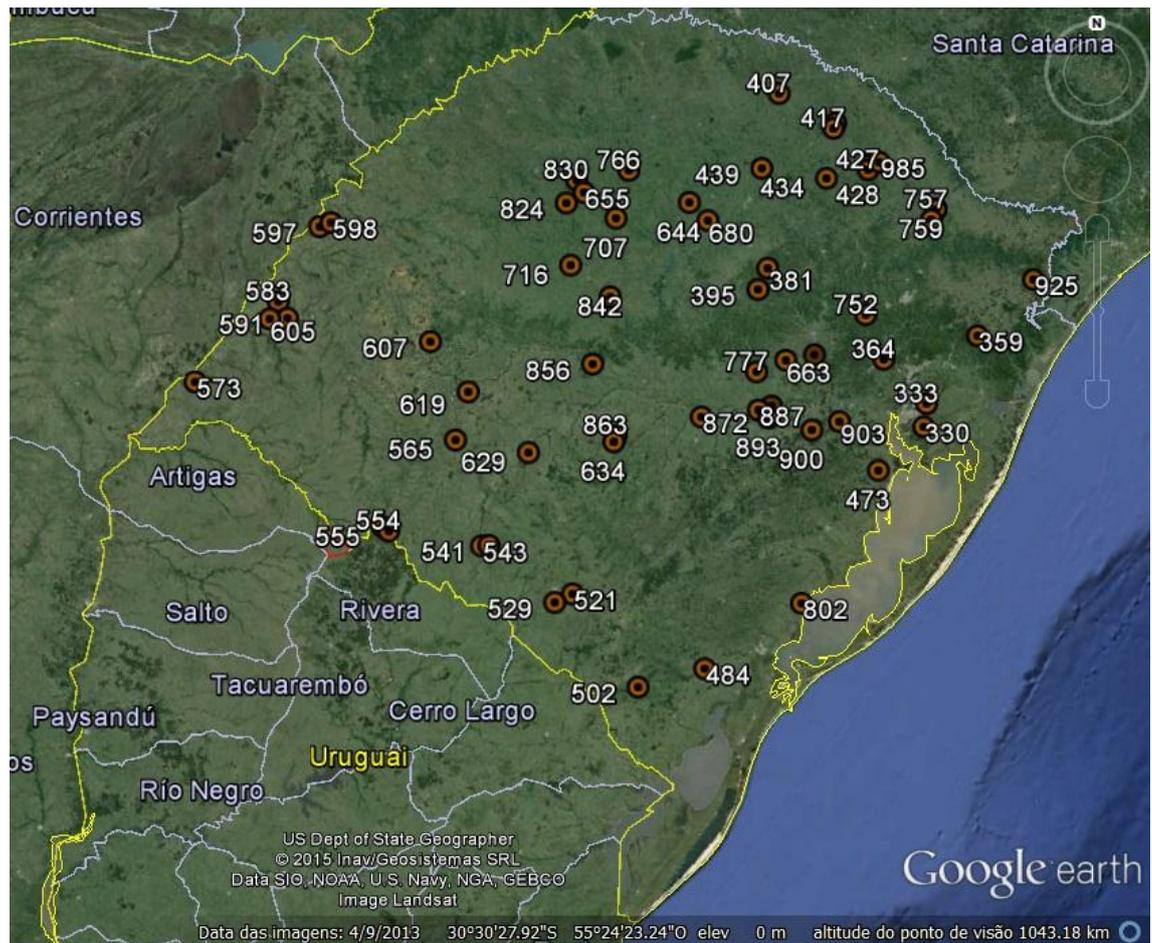


Figura 1. Mapa do estado do Rio Grande do Sul mostrando a distribuição de 60 amostras de solos de acordo com a localização dos municípios onde foram coletados.

Tabela 1. Classificação taxonômica, código, município, unidade de mapeamento e material de origem dos solos selecionados para o estudo.

Classificação Taxonômica	Código	Município	Unidade de Mapeamento	Material de Origem
Latossolo Vermelho Distrófico húmico	395	Passo Fundo	Passo Fundo	Basalto
Latossolo Vermelho Aluminoférrico húmico	407	Erechim	Erechim	Basalto
Latossolo Vermelho Distroférrico húmico	427	Lagoa Vermelha	Durox	Basalto
Latossolo Vermelho Aluminoférrico húmico	428	Lagoa Vermelha	Erechim	Basalto
Latossolo Vermelho Distrófico húmico	434	Ciríaco	Passo Fundo	Basalto
Latossolo Vermelho Distrófico húmico	439	Passo Fundo	Passo Fundo	Basalto
Latossolo Vermelho Distrófico típico	605	Itaqui	Cruz Alta	Arenito
Latossolo Vermelho Distrófico típico	607	São Francisco de Assis	Cruz Alta	Arenito
Latossolo Vermelho Distrófico húmico	644	Colorado	Passo Fundo	Basalto
Latossolo Vermelho Distroférrico típico	655	Ijuí	Santo Ângelo	Basalto
Latossolo Vermelho Distrófico húmico	680	Tapera	Passo Fundo	Basalto
Latossolo Vermelho Distrófico típico	707	Cruz Alta	Cruz Alta	Arenito
Latossolo Bruno Aluminoférrico típico	757	Vacaria	Vacaria	Basalto
Latossolo Vermelho Distroférrico húmico	759	Vacaria	Durox	Basalto
Latossolo Vermelho Distroférrico típico	766	Panambi	Santo Ângelo	Basalto
Latossolo Vermelho Distroférrico típico	824	Augusto Pestana	Santo Ângelo	Basalto
Latossolo Vermelho Distroférrico típico	830	Ijuí	Santo Ângelo	Basalto
Latossolo Vermelho Distrófico típico	863	São Sepé	Cerrito	Arenito
Latossolo Bruno Aluminoférrico típico	936	Vacaria	Vacaria	Basalto
Latossolo Vermelho Distroférrico húmico	985	Lagoa Vermelha	Durox	Basalto
Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico úmbrico	330	Viamão	Camaquã	Argilito
Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico úmbrico	333	Gravataí	Gravataí	Argilito

Brasil, 1973; Streck et al., 2008.

Tabela 1. Continuação...

Classificação Taxonômica	Código	Município	Unidade de Mapeamento	Material de Origem
Argissolo Vermelho Distrófico típico	364	São Sebastião do Caí	Bom Retiro	Arenito
Argissolo Bruno-Acinzentado Alumínico típico	381	Fontoura Xavier	Oásis	Basalto
Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico úmbrico	473	Barra do Ribeiro	Camaquã	Argilito
Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico	484	Pedro Osório	Matarazo	Granito
Argissolo Vermelho-Amarelo Eutrófico latossólico	521	Bagé	Santa Tecla	Arenito
Argissolo Vermelho-Amarelo Eutrófico latossólico	541	Dom Pedrito	Santa Tecla	Arenito
Argissolo Bruno-Acinzentado Alítico abrupto	555	Santana do Livramento	Livramento	Arenito
Argissolo Vermelho Distrófico típico	565	Rosário do Sul	São Pedro	Arenito
Argissolo Vermelho Distrófico típico	619	Cacequi	São Pedro	Arenito
Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico	716	Tupanciretã	Tupanciretã	Arenito
Argissolo Bruno-Acinzentado Alítico abrupto	752	Garibaldi	Carlos Barbosa	Basalto
Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico úmbrico	802	São Lourenço do Sul	Camaquã	Argilito
Argissolo Vermelho-Amarelo Alumínico úmbrico	842	Júlio de Castilhos	Júlio de Castilhos	Basalto
Argissolo Bruno-Acinzentado Alítico úmbrico	856	Santa Maria	Santa Maria	Siltito-arenito
Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico úmbrico	872	Cachoeira do Sul	Alto das Canas	Argilito
Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico	887	Rio Pardo	Rio Pardo	Siltito
Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico úmbrico	897	Rio Pardo	Alto das Canas	Argilito
Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico	903	Arroio dos Ratos	São Jerônimo	Granito
Cambissolo Húmico Alumínico típico	359	São Francisco de Paula	Bom Jesus	Riolito
Cambissolo Húmico Alumínico típico	925	Cambará do Sul	Bom Jesus	Riolito
Chernossolo Argilúvico Órtico vertissólico	529	Bagé	Ponche Verde	Siltito
Chernossolo Ebânico Carbonático vertissólico	573	Uruguaiana	Uruguaiana	Sedimentos de basalto

Brasil, 1973; Streck et al., 2008.

Tabela 1. Continuação...

Classificação Taxonômica	Código	Município	Unidade de Mapeamento	Material de Origem
Chernossolo Ebânico Órtico vertissólico	634	São Sepé	Seival	Andesito
Chernossolo Háptico Órtico típico	663	Venâncio Aires	Vila	Basalto
Chernossolo Argilúvico Férrico típico	777	Santa Cruz do Sul	Ciríaco	Basalto
Vertissolo Ebânico Órtico chernossólico	554	Santana do Livramento	Escobar	Basalto
Vertissolo Ebânico Órtico chernossólico	900	Bútia	Aceguá	Siltito
Luvissolo Háptico Órtico típico	502	Herval	Bexigoso	Granito
Luvissolo Háptico Órtico típico	543	Dom Pedrito	Piraí	Granito
Luvissolo Háptico Pálico plíntico	591	Itaqui	Virgínia	Sedimentos de basalto
Luvissolo Háptico Órtico típico	629	São Gabriel	Bexigoso	Granito
Luvissolo Háptico Órtico típico	893	Rio Pardo	Piraí	Granito
Plintossolo Argilúvico Órtico Eutrófico petroplíntico	583	Itaqui	Durasnal	Sedimentos de Basalto
Nitossolo Vermelho Distroférrico típico	372	Bom Retiro do Sul	Estação	Basalto
Nitossolo Vermelho Distroférrico típico	417	Sananduva	Estação	Basalto
Nitossolo Vermelho Distroférrico típico	418	Sananduva	Estação	Basalto
Nitossolo Vermelho Distroférrico típico	597	São Borja	São Borja	Basalto
Nitossolo Vermelho Distroférrico típico	598	São Borja	São Borja	Basalto

Brasil, 1973; Streck et al., 2008.

3.1.1 Coleta da fração argila

Após a análise granulométrica dos solos, a fração argila foi coletada por sedimentação, segundo a Lei de Stokes. A suspensão reservada foi floculada com solução de HCl 1 mol L⁻¹ para a coleta da fração argila. Esta foi lavada duas vezes com solução de etanol:água (1:1), secada em estufa a 40 °C e moída em gral de ágata.

3.1.2 Fração argila desferrificada

A fração argila desferrificada foi obtida conforme Mehra e Jackson (1960) após o tratamento de 1 g de argila com 40 mL de solução de citrato-bicarbonato de sódio e a adição única de 1,5 g de ditionito de sódio. Após, as amostras foram lavadas duas vezes com água destilada, secas em estufa a 40 °C e moídas em gral de ágata.

3.2 Análises físicas

3.2.1 Análise granulométrica

A análise granulométrica foi realizada pelo método do densímetro (EMBRAPA, 1997), separando-se as frações areia (2,0 – 0,05 mm), silte (0,05 – 0,002 mm) e argila (<0,002 mm). Em frascos “snapcaps” de 300 mL foram colocadas 50 g de solo, 250 mL de água destilada, 25 mL de solução de hexametáfosfato de sódio tamponada com carbonato de sódio e duas esferas de nylon. A suspensão foi agitada por cinco horas em agitador horizontal mecânico elétrico na frequência de 2000 rpm. O conteúdo foi transferido para provetas de 1.000 mL passando pela peneira com malha de 0,053 mm para separação da fração areia. O conteúdo das provetas foi agitado durante 1 minuto e, após 90 minutos, foi realizada a medição da fração argila pela introdução do hidrômetro de Bouyoucos na suspensão. Após, foram calculados os teores de argila, areia e silte, sendo este último por diferença.

3.2.2 Área superficial específica (ASE)

A área superficial específica (ASE) da fração TFSA foi estimada pelo método da adsorção de água (Quirk, 1955). Amostras com aproximadamente 1,0 g foram colocadas em recipientes pesa-filtros de vidro previamente pesados, submetidas a uma atmosfera com UR=0 % por 12 dias em dessecadores contendo pentóxido de fósforo (P₂O₅), sendo então novamente pesadas. Em seguida, as amostras foram submetidas a uma atmosfera com UR=20 % por mais doze dias nos mesmos dessecadores contendo uma pasta saturada de acetato de potássio (CH₃COOK) e, novamente, pesadas. Considerando que uma molécula de água cobre uma área de 0,108 nm², a ASE foi calculada conforme a seguinte equação:

$$ASE \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)} = (6.02214 \times 10^{23} \text{ moléculas de H}_2\text{O} / 18 \text{ g de H}_2\text{O}) \times (0.108 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{molécula de H}_2\text{O}) \times (\text{g H}_2\text{O/g de amostra})$$

3.2.3 Suscetibilidade magnética

A caracterização mineralógica por susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{LF}) foi realizada em aparelho magnetômetro Bartington MS2 com sensor de frequência dual Bartington Sistema MS2. A χ_{LF} foi determinada em baixa ($\chi_{LF}=0,47$ kHz) frequência e calculada por: $\chi_{LF}=(10 \times k) \text{ m}^{-1}$; onde k (leitura) é adimensional. As leituras foram feitas na fração TFSA e as avaliações seguiram metodologia constante em Dearing (1999).

3.3 Análises químicas

3.3.1 Carbono orgânico total (COT)

A determinação do carbono orgânico total (COT) do solo foi realizada em amostras da fração TFSA moídas em gral de ágata. Aproximadamente 0,5 mg de amostra foram submetidas à combustão seca em analisador de carbono SHIMADZU VCSH.

3.3.2 Dissoluções seletivas dos óxidos de ferro

A quantificação dos teores de Fe extraídos seletivamente nos solos foi realizada na fração TFSA.

O teor de Fe relativo à totalidade dos óxidos de ferro pedogênicos (Fed) foi extraído com tratamento com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio a 80 °C em duas extrações sucessivas, nas quais o ditionito atua como redutor, o citrato como complexante e o bicarbonato como tamponante da reação (Mehra & Jackson, 1960; Inda Junior & Kämpf, 2003). Foram pesados 0,2 g de amostra e colocados em tubos de centrifuga de 50 mL. Nestes, foram adicionados 40 mL da solução de citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 0,3 mol L⁻¹ e bicarbonato de sódio (NaHCO_3) 1 mol L⁻¹ e levados ao banho-maria. Quando as amostras atingiram a temperatura de 80 °C adicionou-se 0,33 g de ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) em pó por três vezes consecutivas. A suspensão foi centrifugada a 3000 rpm por 10 minutos, passada para balão volumétrico de 50 mL e completada com a solução de citrato-bicarbonato de sódio.

O teor de Fe referente aos óxidos de ferro de baixa cristalinidade (Feo) foi extraído por oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ a pH 3, no escuro, no qual o oxalato atua como complexante (Schwertmann, 1964). Em tubos de centrifuga de 50 mL previamente revestidos com papel alumínio foram adicionados 0,2 g de amostra de solo e acrescentados 40 mL da solução de oxalato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), com agitação posterior durante 2 horas. As amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 10 minutos e o sobrenadante foi pesado e parte da alíquota conservada em tubos de acrílico para leitura posterior.

Os teores de Fe das diferentes extrações foram determinados por espectroscopia de absorção atômica de chama (EAA).

3.3.3 Determinação do fósforo remanescente (Prem)

O P remanescente, que corresponde ao teor de P da solução de equilíbrio, foi determinado segundo Alvarez et al. (2000). Para tanto, 5 dm³ de amostra de TFSA foram colocados em erlenmeyer de 125 mL e adicionados 50 mL de solução CaCl_2 0,01 mol L⁻¹, contendo 60mg L⁻¹ de P. Esta suspensão foi

agitada por uma hora, decantada por 16h e, após, determinado o teor de P no sobrenadante em espectrometria de emissão óptica de plasma induzido – ICP-OES (Sikora et al., 2005).

3.4 Análises mineralógicas

3.4.1 Difratometria de raios-X (DRX)

A identificação e caracterização dos minerais que constituem as frações argila total e argila desferrificada dos solos foi realizada por meio de difratometria de raios-X em equipamento Bruker, modelo D2 Phaser com filtro de Ni e radiação Cu- α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), voltagem de 30kV e detector Lynxeye. As referidas frações foram analisadas em lâminas confeccionadas com material em pó (não orientadas). Em adição, a fração argila desferrificada também foi analisada em lâminas confeccionadas com material orientado.

Para a confecção das lâminas montadas com material em pó, não orientadas, foram utilizados 0,6 g da amostra. Foram confeccionadas lâminas orientadas para melhor identificar os argilominerais silicatados, visto que sua forma placóide facilita sua deposição de maneira orientada e perpendicular ao eixo cristalográfico (Resende et al, 2011). Essas foram preparadas pelo método da pipeta, segundo Resende et al. (2011), preparando-se uma suspensão com 0,1 g da amostra, 1 mL de água destilada e 0,3 mL de álcool. Após a mistura, foi pipetado 0,5 mL da suspensão em lâminas de vidro previamente limpas e deixadas secar a temperatura ambiente para a orientação dos minerais. A amplitude de varredura empregada nas amostras foi de 4 a 50 °2 θ .

3.4.2 Estimativa dos minerais

A identificação dos minerais a partir das reflexões obtidas nos difratogramas de raios-X foi realizada considerando-se as tabelas de identificação de Brindley & Brown (1980). Os parâmetros mineralógicos foram obtidos utilizando-se o programa DifracPlus EVA. A estimativa de cada mineral estudado foi realizada com base na tomada dos parâmetros área do pico e largura do pico à meia altura (LMA). Esses parâmetros refere-se aos

filossilicatos observados nos difratogramas obtidos da fração argila desferrificada, sob lâminas orientadas. Com estes dados é possível avaliar semi-quantitativamente os constituintes mineralógicos, estabelecendo-se relações entre os parâmetros.

3.5 Análise dos resultados

A análise dos resultados foi realizada no programa estatístico SigmaPlot 11.0, utilizando-se correlações de Pearson entre os parâmetros avaliados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises realizadas nos 60 solos pesquisados mostraram ampla variação mineralógica, tanto qualitativa como quantitativa, resultado da diversidade geológica, geomorfológica e climática do RS. Autores como Souza Junior et al. (2007) observaram o mesmo em amostras da fração argila de solos desenvolvidos sob diferentes materiais de origem no Sul do Brasil.

A metodologia descrita foi aplicada para analisar os resultados do estudo de duas formas: (i) grupo formado pela população dos 60 solos; (ii) grupos formados por classes de solos semelhantes.

4.1. Análises físicas

4.1.1. Granulometria

A granulometria dos solos variou de 55 a 915 g kg⁻¹ de fração areia, de 47 a 553 g kg⁻¹ de fração silte e de 20 a 620 g kg⁻¹ de fração argila, com médias de 421, 284 e 295 g kg⁻¹, respectivamente (Tabela 2). Em geral, se constatou a influência do material de origem na granulometria dos solos, onde os solos mais arenosos se desenvolveram sobre arenito e os mais argilosos sobre basalto (Tabela 1). Segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 2013), os 60 solos foram divididos da seguinte maneira quanto ao grupamento textural: dois solos arenosos, com diferença entre areia e argila >700 g kg⁻¹; 39 solos de textura média, com <350 g kg⁻¹ de argila e >150 g kg⁻¹ de areia; 16 solos de textura argilosa, com teor de argila entre 350 e 600 g kg⁻¹; um solo de textura muito argilosa, com >600 g kg⁻¹ de argila; e dois solos de textura siltosa, com <350 g kg⁻¹ de argila e <150 g kg⁻¹ de areia.

Portanto, predominaram solos de textura média, seguidos pelos de textura argilosa.

4.1.2. Área superficial específica (ASE)

A área superficial específica (ASE) da fração TFSA apresentou uma ampla variação, entre 1,3 e 67,2 m² g⁻¹, e média de 24,3 m² g⁻¹ (Tabela 2), mostrando relações positivas com os teores de argila e silte, e negativa com os teores de areia (Tabela 3). Tais relações indicam que o aumento da meteorização das partículas causada pelo intemperismo gera incrementos na ASE do solo. Segundo Curi & Kämpf (2012), nas frações areia e silte predominam minerais mais resistentes parcialmente herdados do material de origem, enquanto na argila há predomínio de argilominerais e óxidos, que apresentam menor tamanho de partícula. Da mesma forma que a granulometria, o material de origem também influenciou os valores de ASE, onde os menores valores ocorreram em solos desenvolvidos de arenito e os maiores naqueles formados de rochas magmáticas extrusivas (basaltos) (Tabela 1).

4.1.3. Suscetibilidade magnética

A suscetibilidade magnética (SM) da fração TFSA é um atributo influenciado pela composição mineralógica do solo, sendo proporcional à concentração de minerais ferrimagnéticos, onde a magnetita é a forma mineral predominante nas frações areia e silte, e a maghemita a forma predominante na fração argila (Dearing, 1999; Costa & Bigham, 2009; Melo et al., 2009). A SM dos solos variou entre 0,4 e 319,3 x10⁻⁷ m³ kg⁻¹, com média geral de 60,8 x10⁻⁷ m³ kg⁻¹ (Tabela 2). Conforme esperado, os solos desenvolvidos de basalto apresentaram maior SM (média de 104,8 x10⁻⁷ m³ kg⁻¹), enquanto aqueles desenvolvidos de rochas sedimentares e granito mostraram valores médios de SM similares (18,0 e 15,7 x10⁻⁷ m³ kg⁻¹, respectivamente).

Esse parâmetro físico apresentou relação positiva com os teores de argila e com a concentração de óxidos de ferro pedogênicos (Fed) (Tabela 3). A relação negativa verificada entre a SM e os teores de areia dos solos é

indicativa de concentrações reduzidas de magnetita nessa fração, sugerindo que mesmo nos solos desenvolvidos de rochas básicas no RS, em geral altamente intemperizados, a transformação de magnetita em maghemita foi intensa. Segundo Kämpf & Curi (2000), o tamanho de partícula argila é considerado um fator determinante para a transformação de magnetita à maghemita, podendo explicar a sua ocorrência na fração argila. Esta hipótese foi confirmada pelas relações positivas obtidas entre SM com os teores de argila e com os valores de área superficial específica do solo (Tabela 3).

Tabela 2. Classes e atributos físicos dos solos do Rio Grande do Sul.

Código	Areia	Silte	Argila	Classe textural	ASE	SM-TFSA
	----- g kg ⁻¹ -----				m ² g ⁻¹	10 ⁻⁷ m ³ kg ⁻¹
----- LATOSSOLOS -----						
395	219	251	530	Argilosa	29,6	151,4
407	116	414	470	Argilosa	48,3	100,6
427	111	369	520	Argilosa	52,2	126,3
428	90	310	600	Argilosa	40,7	257,9
434	209	271	520	Argilosa	35,2	96,9
439	634	96	270	Média	8,5	11,6
605	800	70	130	Média	7,9	26,4
607	433	227	340	Média	19,4	79,7
644	566	124	310	Média	11,2	63
655	267	323	410	Argilosa	38,6	101,1
680	493	287	220	Média	18	106,2
707	637	113	250	Média	9,9	46,5
757	242	178	580	Argilosa	36,8	38,7
759	74	453	473	Argilosa	39,3	166,8
766	196	391	413	Argilosa	40,5	216,6
824	120	280	600	Argilosa	33,1	319,3
830	113	267	620	Muito Argilosa	33,7	316,3
863	311	359	330	Média	10,6	11,8
936	135	478	387	Argilosa	40,7	75,5
985	149	371	480	Argilosa	38,6	112,1
----- ARGISSOLOS -----						
330	604	166	230	Média	12,2	3,1
333	684	146	170	Média	11,1	7,5
364	843	47	110	Arenosa	3,9	2
381	111	553	335	Siltosa	23,3	19,6
473	543	177	280	Média	6,9	9,7
484	651	219	130	Média	1,3	1,9
521	733	197	70	Média	9	2,8
541	766	124	110	Média	8,7	4,7
555	915	65	20	Arenosa	4	2,3
565	578	292	130	Média	3,2	1,1

Tabela 2. Continuação...

Código	Areia	Silte	Argila	Classe textural	ASE	SM-TFSA
	----- g kg ⁻¹ -----				m ² g ⁻¹	10 ⁻⁷ m ³ kg ⁻¹
----- ARGISSOLOS -----						
619	823	47	130	Média	10,8	10
716	644	106	250	Média	5,8	35,4
752	204	296	500	Argilosa	40,5	42,2
802	709	181	110	Média	7,2	1,6
842	562	208	230	Média	7,7	35,6
856	664	246	90	Média	2,7	0,4
872	491	259	250	Média	6,5	34,6
887	535	235	230	Média	8,1	38,4
897	382	348	270	Média	9	37,7
903	670	220	110	Média	9	2,7
----- CAMBISSOLOS -----						
359	168	540	292	Média	60,8	3,3
925	196	486	318	Média	55,5	1,9
----- CHERNOSSOLOS -----						
529	279	371	350	Média	58,9	9,2
573	150	540	310	Siltosa	39,3	1,2
634	477	333	190	Média	18,4	1,3
663	527	353	120	Média	42	5,6
777	329	371	300	Média	63,2	59,2
----- VERTISSOLOS -----						
554	223	467	310	Média	67,2	102,7
900	580	210	210	Média	4,5	12,7
----- LUVISSOLOS -----						
502	560	250	190	Média	11,7	73,9
543	490	310	200	Média	29,5	1,6
591	264	486	250	Média	14,8	32
629	677	173	150	Média	19,4	10,2
893	287	363	350	Média	43,5	3,7
----- PLINTOSSOLOS -----						
583	775	135	90	Média	9,3	0,4
----- NITOSSOLOS -----						
372	526	234	240	Média	13,8	65,8
417	127	493	380	Argilosa	39,1	187,4
418	55	360	585	Argilosa	39,6	246
597	305	375	320	Média	22,5	26,7
598	217	423	360	Argilosa	20,2	83

ASE=Área Superficial Específica; SM-TFSA=Suscetibilidade Magnética.

Tabela 3. Coeficientes de correlação (r) simples de Pearson e valor *p* para o grupo de 60 solos.

<i>Pearson (5%)</i>	Areia	Silte	Argila	Fe_d	Fe_o	COT	ASE	SM-TFSA	P rem	Área Ct	LMA Ct
Areia	1	-0,82*	-0,87*	-0,76*	-0,48*	-0,58*	-0,77*	-0,61*	0,78*	-0,09 ^{ns}	-0,10 ^{ns}
Silte		1	0,44*	0,42*	0,67*	0,61*	0,69*	0,24 ^{ns}	-0,48*	-0,11 ^{ns}	-0,01 ^{ns}
Argila			1	0,84*	0,18 ^{ns}	0,38*	0,62*	0,76*	-0,82*	0,24 ^{ns}	0,17 ^{ns}
Fe_d				1	0,17 ^{ns}	0,22 ^{ns}	0,57*	0,83*	-0,70*	0,30**	0,34*
Fe_o					1	0,68*	0,68*	0,05 ^{ns}	-0,34*	-0,30**	0,11 ^{ns}
COT						1	0,69*	0,09 ^{ns}	-0,54*	-0,06 ^{ns}	0,11 ^{ns}
ASE							1	0,39*	-0,61*	-0,19 ^{ns}	0,10 ^{ns}
SM-TFSA								1	-0,50*	0,21 ^{ns}	0,18 ^{ns}
P rem									1	-0,32**	-0,36*
Área Ct										1	0,24 ^{ns}
LMA Ct											1

^{ns}, *, **, não significativo, significativo a 1 e 5% de probabilidade de erro pelo teste t, respectivamente. Fe_d = ferro extraído por ditionito citrato-bicarbonato; Fe_o = ferro extraído por oxalato de amônio; COT = carbono orgânico total; ASE = área superficial específica; SM –TFSA = suscetibilidade magnética da fração terra fina seca ao ar; Prem = fósforo remanescente (60 mg L⁻¹); Área Ct = área da caulinita; LMA Ct = largura a meia altura da caulinita.

4.2. Análises químicas

4.2.1. Carbono orgânico total (COT)

Os teores de carbono orgânico total (COT) variaram de 2,0 a 102,8 g kg⁻¹, com média de 23,0 g kg⁻¹ (Tabela 4). Considerando que os solos foram amostrados sob condições de vegetação natural (mata ou pastagem nativa), a variação nos teores de COT está relacionada com a diversidade florística e climática ocorrentes no RS (Brasil, 1973; IBGE, 1986; Boldrini, 2009), bem como com a variabilidade de solos. Em regiões de altitude, onde o clima predominante é do tipo Cfb, sendo mais úmido e com temperaturas mais amenas durante o verão, o material orgânico tende a se acumular na camada superficial do solo, possibilitando o aumento dos teores de COT.

Os valores de COT mostraram relação positiva com os teores de argila e uma tendência de aumento com a concentração de óxidos de ferro pedogênicos, ressaltando a importância dessa fração na proteção física e daquele grupo mineral na estabilidade química da matéria orgânica (Mielniczuk et al., 2003; Braida et al., 2011), sendo fatores importantes para a manutenção dos estoques de carbono em solos subtropicais (Parfitt et al., 1997); Ainda, a relação negativa do COT com a fração areia decorreu das melhores condições de drenagem e oxidação verificada em solos arenosos (Reichardt et al., 2008). Essas características quanto à constituição do solo diminuem o acúmulo do material orgânico e a oxidação aliada à maior quantidade de água infiltrando tende a degradar os resíduos acumulados. Além disso, se verificou um incremento da ASE do solo com os valores de COT. Isto ocorre pois, ao contrário do método de adsorção de N₂, a matéria orgânica não bloqueia a passada da molécula de água até a superfície dos minerais (Souza Junior et al., 2007). Esses dados conferem com os trabalhos de Tomasi et al. (2012) e Fink et al. (2014), que constataram aumento da ASE com o incremento de matéria orgânica em solos de regiões tropicais e subtropicais sob usos manejos distintos.

4.2.2. Dissoluções seletivas dos óxidos de ferro

a) Extração com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB-Na)

A extração com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB-Na) solubiliza a totalidade dos óxidos de ferro pedogênicos, como goethita, hematita, maghemita, lepidocrocita e ferrihidrita (Curi & Kämpf, 2012). O teor de Fe extraído por esse método (Fed) variou de 1,2 a 103,8 g kg⁻¹, com média de 33,3 g kg⁻¹ (Tabela 4), mostrando uma intensa variação da concentração dos minerais desse grupo nos solos estudados. A concentração dos óxidos de ferro pedogênicos aumentou conforme o teor de argila nos solos ($r=0,84$; $p<0,001$) e favoreceu os valores de ASE ($r=0,57$; $p<0,001$), conforme mostram as relações na Tabela 3 e descrevem vários autores (Kämpf & Curi, 2000; Bighan et al., 2002). Neste sentido, utilizando amostras de vários solos, Borggaard (1982) verificou decréscimos dos valores de ASE após a remoção tanto dos óxidos de ferro pedogênicos como dos de baixa cristalinidade.

b) Extração com oxalato de amônio

A extração com oxalato de amônio dissolve os óxidos de ferro de baixa cristalinidade (Feo) (Schwertmann, 1964), sendo considerada uma estimativa da concentração de ferrihidrita no solo (Schwertmann et al., 1982). O teor de Feo referente aos óxidos de ferro de baixa cristalinidade (Feo) variou de 0,3 a 9,9 g kg⁻¹, com média de 2,2 g kg⁻¹ (Tabela 4). Kämpf (1997) diz que os baixos teores de ferrihidrita presentes em solos altamente intemperizados são explicados pela sua baixa taxa de formação em detrimento da sua transformação em hematita. Considerando que os solos são oxidados e apresentam avançado estágio de intemperização, pode ser que isso explique os baixos teores de Feo em comparação aos teores de Fed.

O modelo atual de formação dos óxidos de ferro pedogênicos considera que a matéria orgânica inibe a cristalinidade desses minerais no solo. Isto foi confirmado no estudo atual, através da relação positiva entre os teores de Feo e os teores de COT (Tabela 3). Além disso, embora em concentrações não muito expressivas, a elevada ASE estimada por outros

autores para cristais de ferrihidrita (150 a $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Borggaard, 1982; Kämpf & Curi, 2000; Bighan et al., 2002) se refletiu nos valores de ASE dos solos estudados (Tabela 2). Os óxidos de baixa cristalinidade são assim chamados e apresentam maior ASE quando comparados aos óxidos cristalinos, pois sua formação favoreceu cristaltos com menor tamanho e mais defeitos, ou seja, com maior área passível de interação e disponibilidade de hidroxilas reativas. A inexistência de relação entre os teores de Feo e a SM se deve ao muito fraco magnetismo da ferrihidrita (Dearing, 1999). A razão Feo/Fed é usada como indicadora da proporção de óxidos de ferro de baixa cristalinidade (Curi & Kämpf, 2012). Em geral, valores de Feo/Fed inferiores $0,10$ sugerem dominância de formas cristalinas (hematita, goethita, maghemita) (Schwertmann et al., 1982). Neste estudo, predominam solos com relação Feo/Fed $< 0,10$ (Tabela 4), sendo a média geral igual a $0,15$.

Tabela 4. Classes e atributos químicos dos solos do Rio Grande do Sul.

Código	COT	Fe_d	Fe_o	Feo/Fed	P rem
		----- g kg ⁻¹ -----			mg L ⁻¹
----- LATOSSOLOS -----					
395	16,8	84,3	1,1	0,01	1,0
407	33,4	78,2	2,3	0,03	12,3
427	21,4	86,1	1,8	0,02	1,0
428	23,5	96,6	3,0	0,03	2,9
434	51,7	54,0	2,2	0,04	8,7
439	14,1	15,0	0,5	0,03	7,5
605	5,2	8,1	0,4	0,05	41,9
607	18,2	35,8	1,1	0,03	19,8
644	12,7	23,3	0,9	0,04	12,8
655	22,9	72,0	2,7	0,04	15,4
680	27,1	29,3	1,2	0,04	27,7
707	18,8	18,3	1,0	0,06	17,7
757	32,8	65,7	1,6	0,03	2,2
759	34,6	83,9	2,0	0,02	3,1
766	40,2	86,6	1,7	0,02	18,0
824	25,7	86,8	1,7	0,02	13,0
830	15,3	86,8	2,0	0,02	11,9
863	19,6	18,4	1,3	0,07	24,9
936	35,4	86,4	3,4	0,04	6,6
985	29,7	103,8	2,4	0,02	4,3
----- ARGISSOLOS -----					
330	5,4	10,0	0,6	0,06	21,3
333	7	10,2	0,9	0,08	31,5
364	2	2,6	0,2	0,09	39,1
381	33,2	24,8	2,4	0,1	4,1
473	13,1	15,3	0,9	0,06	21,1
484	11,4	7,5	1,1	0,14	38,7
521	8,5	3,3	0,5	0,14	44,1
541	8	5	0,6	0,12	40,3
555	6,8	1,2	0,3	0,25	54
565	12,3	3,2	1,2	0,38	22,8
619	3,8	5,5	0,4	0,07	32,3
716	12,9	15,4	0,9	0,06	15,3
752	49,7	30	2,3	0,08	4,3
802	8	2,8	0,7	0,23	43,1
842	15,8	17,2	1	0,06	22,4
856	9,4	2,5	2,3	0,93	43,7
872	15,1	15,4	0,8	0,05	27,6
887	17,3	13,3	0,9	0,07	34,7
897	12,8	19,4	1,1	0,06	30,3
903	7,2	3,7	0,7	0,17	47,1

Tabela 4. Continuação...

Código	COT	Fe_d	Fe_o	Fe_o/Fe_d	P rem
		----- g kg ⁻¹ -----			mg L ⁻¹
----- CAMBISSOLOS -----					
359	92,2	21,4	8,4	0,39	1,5
925	102,8	15	7,6	0,51	1,6
----- CHERNOSSOLOS -----					
529	44,2	5	2,4	0,48	29
573	24,9	5,1	2,9	0,58	34,4
634	22,4	17,8	4,7	0,26	25,4
663	19,8	30,6	5,8	0,19	29,1
777	23,5	57,9	3,8	0,07	9,6
----- VERTISSOLOS -----					
554	35,6	30,8	9,9	0,32	22,7
900	11,7	12,3	0,8	0,07	28,9
----- LUVISSOLOS -----					
502	25,7	7,2	2,3	0,32	24,8
543	33,9	17,2	4,2	0,24	33,6
591	23,9	18,9	4,9	0,26	23,6
629	26,6	12,1	1,8	0,15	36,4
893	24,6	4	1,5	0,37	14,3
----- PLINTOSSOLOS -----					
583	10,8	1,4	1,2	0,86	33,5
----- NITOSSOLOS -----					
372	18,1	26,8	1,2	0,04	27,6
417	27,4	93,1	2,6	0,03	11,8
418	21,2	86,6	2,7	0,03	5,3
597	16,3	50,8	4,9	0,1	11,4
598	14	55,7	1,6	0,03	17,7

COT = carbono orgânico total; Fe_d = ferro extraído por ditionito citrato-bicarbonato; Fe_o = ferro extraído por oxalato de amônio; Fe_o/Fe_d = razão indicadora da proporção de óxidos de ferro de baixa cristalinidade; Prem = fósforo remanescente (60 mg L⁻¹);

4.3. Análise dos parâmetros mineralógicos por difratometria de raios-X (DRX)

A identificação da composição mineralógica dos solos e os parâmetros mineralógicos descritos a seguir foram obtidos de difratogramas de raios-X (DRX) da fração argila desferrificada, os quais são mostrados nos Apêndices 1 a 8.

Em geral, nos solos estudados foram identificados os seguintes minerais: micas, feldspatos e quartzo como minerais primários; e argilominerais 2:1 (vermiculita e/ou esmectitas), argilominerais 1:1 (caulinita), óxidos de alumínio (gibbsita) e óxidos de titânio (anatásio e rutilo). Como esperado,

observou-se uma expressiva variabilidade mineralógica entre os solos, sendo que a ocorrência e a proporção dos tipos minerais em cada solo variaram, principalmente, devido aos fatores de formação do solo material de origem e clima (Souza Junior et al., 2007).

Exceto para um dos solos (Chernossolo_529, Apêndice 4), onde a ocorrência de caulinita não foi verificada, a relação caulinita/caulinita+gibbsita ($Ct/(Ct+Gb)$) foi um dos parâmetros indicativos de que a caulinita foi o argilomineral predominante nos solos, tendo variado entre 0,77 e 1,00, com apenas dez amostras apresentando relações $Ct/(Ct+Gb)$ inferiores a 0,90 (Tabela 5). Isto confirma a formação de caulinita a partir de diversos materiais de origem e sob condições onde haja remoção parcial de cátions básicos e dessilicação (Kämpf & Curi, 2003). Além disso, a relação $Ct/(Ct+Gb)$ confirma a predominância do processo de monossilização em solos do sul do Brasil, em detrimento da alitização, onde a formação de gibbsita é favorecida, visto que foi pequena e pontual a ocorrência desse último mineral nos solos estudados.

Em uma análise semiquantitativa, a área da caulinita variou entre 11 e 302 cps*deg, com uma média de 116 cps*deg (Tabela 5), mostrando concentrações variáveis desse argilomineral na fração argila desses solos. A cristalinidade da caulinita foi estimada pela largura a meia altura das reflexões, e variou entre 0,250 e 1,230 °2 θ (Tabela 5), indicando a formação de caulinitas em uma diversidade de pedoambientes, fato que está de acordo com observações realizadas em outros estudos com solos tropicais (Kämpf & Curi, 2003; Melo & Wypych, 2009).

Com relação aos minerais mica e argilominerais 2:1, 21 dos solos analisados não apresentaram reflexões, ou apresentaram reflexões de muito baixa intensidade. A ocorrência desses minerais nos solos se deu independentemente da classe de solo analisada, inclusive nos Latossolos. Melo et al. (2002) detectaram minerais micáceos (muscovita) por DRX na fração argila de solos altamente intemperizados do Brasil após sua desferrificação. Embora não tenham sido analisados especificamente (saturados com K e tratados termicamente e/ou saturados com Mg e solvatados com glicerol), é possível que a presença comum de argilominerais 2:1 em grande parte dos solos se deva à intercalação das camadas por

polímeros de hidróxi-Al, os quais aumentam a estabilidade dos mesmos no pedoambiente (Karathanasis & Hajek, 1983; Azevedo et al., 1996).

Tabela 5. Classes e atributos mineralógicos dos solos do Rio Grande do Sul.

Código	Área	LMA	Ct/Ct+Gb
	Caulinita		
	cps*deg	°2 theta	
----- LATOSSOLOS			
395	69	0,855	0,90
407	92	0,772	1,00
427	135	0,868	0,92
428	115	0,794	0,86
434	135	0,601	0,83
439	289	0,971	1,00
605	111	0,511	0,99
607	155	0,719	0,99
644	130	0,679	0,99
655	168	0,964	0,94
680	139	0,63	0,82
707	156	0,719	0,84
757	132	0,966	0,84
759	135	0,727	0,93
766	142	0,715	0,96
824	136	0,765	0,88
830	142	0,743	0,95
863	261	0,589	0,97
936	148	0,713	0,92
985	302	0,973	0,98
----- ARGISSOLOS			
330	123	0,547	0,99
333	165	0,448	0,89
364	107	0,447	0,99
381	221	0,803	0,98
473	160	0,604	0,99
484	96	0,63	0,99
521	68	0,297	0,99
541	71	0,738	0,99
555	68	0,806	0,99
565	79	1,085	0,99
619	103	0,756	0,94
716	155	0,712	0,99
752	86	0,801	0,99
802	147	0,508	0,92
842	116	0,72	0,99
856	62	0,874	0,98
872	114	0,387	0,95

Tabela 5. Continuação...

Código	Área	LMA	Ct/Ct+Gb
	cps*deg	°2 theta	
----- ARGISSOLOS -----			
887	160	0,25	0,99
897	100	0,605	0,99
903	98	0,326	0,96
----- CAMBISSOLOS -----			
359	139	0,68	0,77
925	62	0,812	0,94
----- CHERNOSSOLOS -----			
529	0	0	0,00
573	11	0,258	0,92
634	45	0,534	0,98
663	51	0,745	0,98
777	76	1,074	0,90
----- VERTISSOLOS -----			
554	24	0,484	0,96
900	84	0,515	0,99
----- LUVISSOLOS -----			
502	115	0,834	0,99
543	14	1,230	0,93
591	61	0,653	0,98
629	168	1,105	0,99
893	24	0,418	0,96
----- PLINTOSSOLOS -----			
583	81	0,962	0,99
----- NITOSSOLOS -----			
372	138	0,619	0,99
417	144	0,721	0,84
418	134	0,745	0,82
597	75	0,687	0,99
598	151	0,721	0,99

Área Ct = área da caulinita; LMA Ct = largura a meia altura da caulinita; Ct/Ct+Gb = relação caulinita/caulinita+gibbsita.

4.4. Análise do fósforo remanescente

4.4.1. Teores de fósforo remanescente (Prem) no grupo dos 60 solos

Os teores de fósforo remanescente (Prem) variaram de 1,0 a 54,0 mg L⁻¹, com valor médio de 21,6 mg L⁻¹ (Tabela 4). Como esperado, o Prem

mostrou relação com as três frações granulométricas do solo, sendo a maior delas uma relação negativa com a fração argila (Figura 2), devido à facilidade com que o P é adsorvido aos coloides em solos tropicais e subtropicais (Gatiboni, 2003). O Prem também mostrou relação negativa com os demais parâmetros físicos avaliados, a ASE e a SM. Valores elevados de ASE e SM resultam da meteorização das partículas e concentração relativa de minerais coloidais, dentre os quais o óxido de ferro maghemita, e indicam incremento da quantidade de sítios passíveis de adsorver o elemento P.

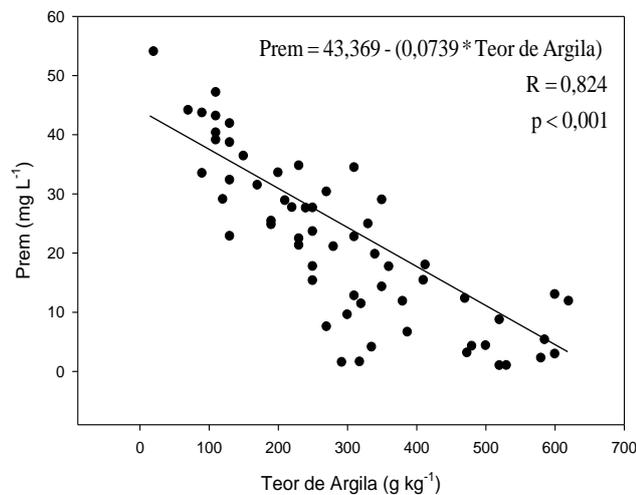


Figura 2. Relação entre os teores de fósforo remanescente (Prem) e os teores de argila em 60 solos do Rio Grande do Sul.

A matéria orgânica favoreceu a adsorção de P nos solos estudados, conforme mostrou a relação negativa entre o Prem e o teor de COT (Figura 3). Nos solos que apresentaram altos teores de argila, esse resultado pode ser um efeito indireto relacionado a essa fração, porém em outros solos o teor de COT se mostrou importante nos fenômenos de sorção. Essa relação negativa corrobora com os estudos de Fink et al. (2014) e Tomasi et al. (2012), que verificaram relações positivas entre o teor de carbono orgânico do solo e a capacidade máxima de adsorção de P, e contradizem os resultados de Almeida et al. (2003), que sugeriu que os ligantes orgânicos bloqueiam o acesso do P às superfícies minerais e que, portanto, a adição de material orgânico favoreceria a disponibilidade de P às plantas.

Essa relação inversa com o Prem pode ser devida ao caráter anfótero da matéria orgânica e seu comportamento dependente do pH do solo. Portanto, ela pode interferir sob duas formas diferentes de acordo com essa

característica. Quando o pH do solo está abaixo do seu PCZ=3, predominam cargas positivas que conferem à matéria orgânica a capacidade de competir com os argilominerais pelos sítios de adsorção do P. Porém, quando o pH é superior ao PCZ, predominam as cargas superficiais negativas e o material orgânico adere à superfície dos argilominerais, os quais tem PCZ mais alto e ainda mantêm cargas positivas. Nessa circunstância, a matéria orgânica pode adsorver P por meio da formação de pontes catiônicas, formando complexos de esfera interna (CCI) com os argilominerais e óxidos de ferro e alumínio; e complexos de esfera externa (CCE) com o fosfato. Segundo Mello & Perez (2009), os ânions inorgânicos do ácido orto-fosfórico (H_2PO_4^- e HPO_4^{2-}) são capazes de reagir com cátions em solução mais abundantes do que o P e formar compostos como fosfatos de Al, Fe e Ca, que têm maior importância no controle da solubilidade quanto à disponibilidade ou mobilidade de P nos solos. Um efeito indireto da matéria orgânica no favorecimento da adsorção de P é a sua influência na diminuição da cristalinidade de minerais pedogênicos, principalmente dos óxidos de ferro, a qual determina um incremento de área superficial específica (Schwertmann, 1988) e, conseqüentemente, de sítios de adsorção.

Óxidos de ferro e de alumínio são os principais adsorventes de P em solos, tendo papel importante na retenção de nutrientes principalmente quando ocorrem em solos arenosos (Borggaard et al., 2004; Novais & Smyth, 1999). A caulinita presente na fração argila desses solos também é reconhecida por sua reatividade com os íons fosfatos (Dixon, 1977), estando sua importância relacionada à quantidade e reatividade de sua superfície (cristalinidade). Almeida et al. (2003) constataram que 72% do P inorgânico está associado a compostos inorgânicos, como os minerais do solo. No contexto dos solos estudados, os teores de Prem diminuíram (>adsorção) com o aumento das concentrações de óxidos de ferro pedogênicos cristalinos (Figura 3) e de baixa cristalinidade (Fed e Feo) (Tabela 3). A menor relação verificada entre Prem e os teores de Fe relativos a óxidos de baixa cristalinidade (Feo) foi devida, possivelmente, à baixa concentração desses tipos minerais (ferrihidrita) nos solos do estudo, tendo em vista que esses, em geral, são bem intemperizados e de pedoambientes oxidados. O mesmo raciocínio pode ser feito para o óxido de alumínio (gibbsita), que embora seja importante na adsorção de P (Fontes &

Weed, 1996; Fink et al., 2014), não ocorreu em vários dos solos e, quando presente, apresentou baixas concentrações comparativamente ao argilomineral caulinita (Apêndices 1 a 8).

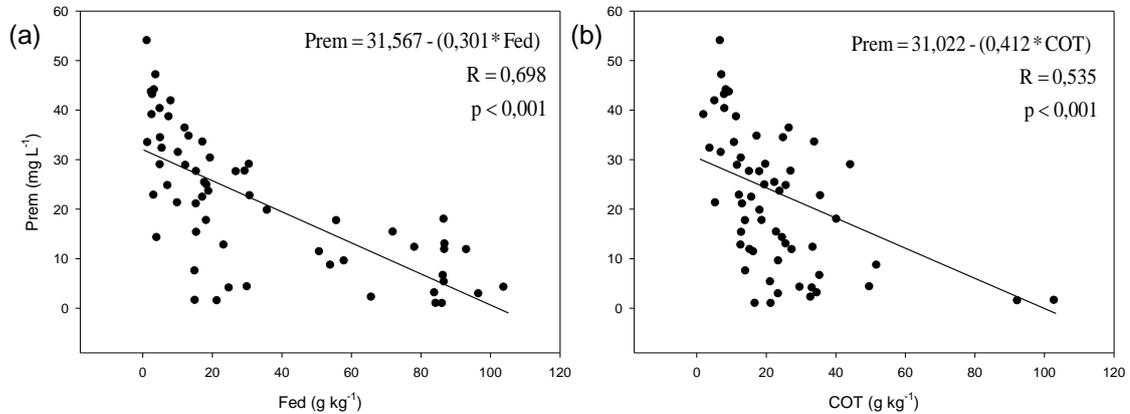


Figura 3. Relação entre os teores de fósforo remanescente (Prem) e os teores de óxidos de ferro pedogênicos cristalinos (Fed) (a) e entre os teores de carbono orgânico total (COT) (b) em 60 solos do Rio Grande do Sul.

Com relação à caulinita, a difratometria de raios-X possibilitou estimar a sua concentração relativa, através da área das reflexões, e a sua cristalinidade, através da largura a meia altura das reflexões (Tabela 5). A reatividade da caulinita com fosfatos é reconhecida devido a sua abundância em solos mais intemperizados (Dixon, 1977), por meio de alterações em suas cargas variáveis dependentes do pH do solo. Neste sentido, tanto o aumento da concentração de caulinita (>área da reflexão; $r=-0,32$; $p<0,005$), como a diminuição da cristalinidade de seus cristais (>largura a meia altura; $r=-0,36$; $p<0,001$), tiveram influência no aumento da adsorção de P nos solos (<teor de Prem) (Tabela 3), ressaltando a importância do caráter caulínítico como definidor da adsorção de P em solos do sul do Brasil.

4.4.2. Teores de fósforo remanescente (Prem) por ordem de solo

Os solos estudados foram divididos em três grupos por similaridade das ordens de solos conforme segue: grupo 1, formado pelas ordens de solos Latossolo e Nitossolo; grupo 2, formado pelas ordens Argissolo e Plintossolo; e grupo 3, formado pelas ordens Cambissolo, Chernossolo, Luvissolo e Vertissolo. Os teores médios de Prem por grupo de solo apresentaram a

seguinte ordem crescente: grupo 1 ($13,1 \text{ mg L}^{-1}$) < grupo 3 ($22,5 \text{ mg L}^{-1}$) < grupo 2 ($31,0 \text{ mg L}^{-1}$). Os coeficientes de correlação (r) para os grupos 1, 2 e 3 podem ser visualizados nos Apêndices 9, 10 e 11, respectivamente.

O grupo 1 contém 20 Latossolos e 5 Nitossolos, os quais são solos bem drenados, profundos, com transição difusa ou gradual entre os horizontes e bastante intemperizados (Streck et al., 2008; Embrapa, 2013). A maior adsorção de P (<teor de Prem) nesse grupo mostrou relações mais expressivas com os teores de argila, de Fed e com a cristalinidade da caulinita (Figura 4). De maneira geral, os solos deste grupo são formados a partir de basalto, com algumas ocorrências de arenito, determinando classes texturais média a argilosa nos horizontes superficiais. Têm alta concentração de óxidos de ferro, principalmente cristalinos; teor médio de COT, valores médios de ASE e alta SM.

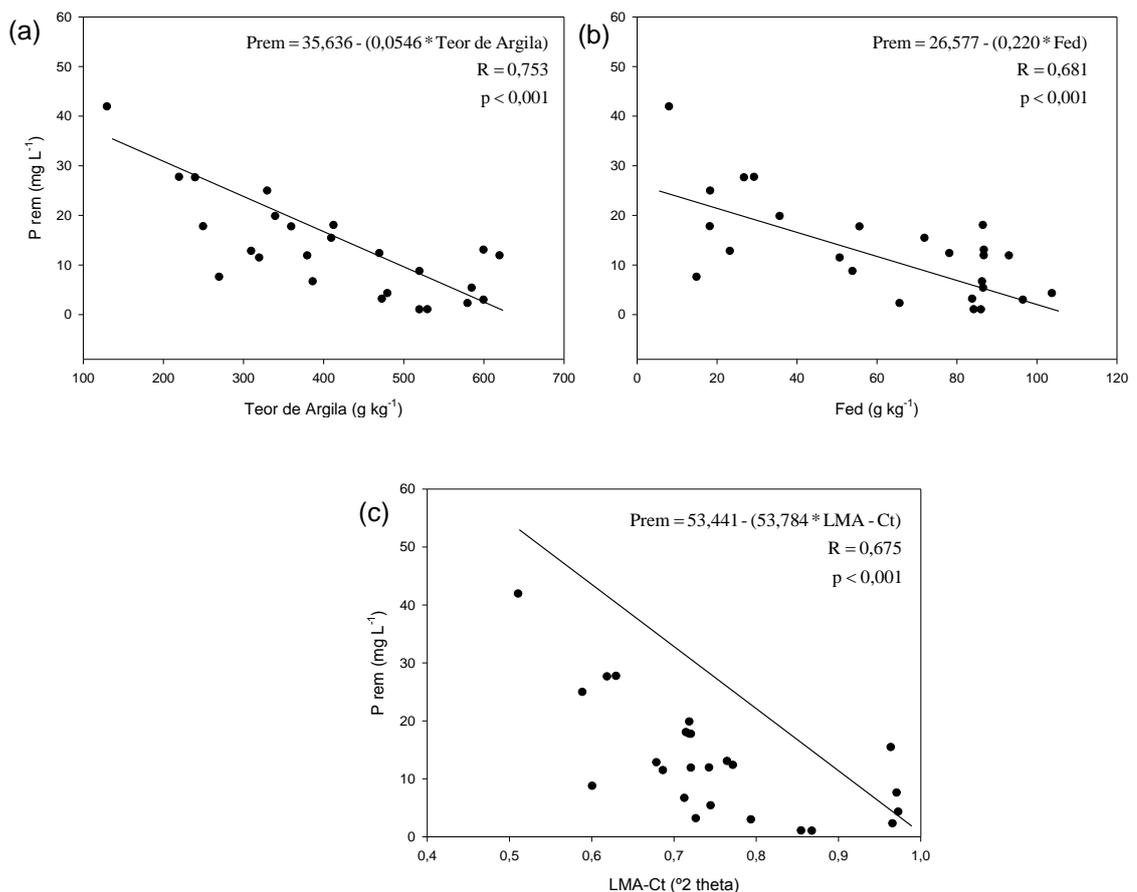


Figura 4. Relação entre os teores de fósforo remanescente (Prem) e os teores de argila (a), óxidos de ferro pedogênicos cristalinos (Fed) (b) e largura à meia altura da caulinita (LMA-Ct) (c) em Latossolos e Nitossolos.

O grupo 2 contém 20 Argissolos e um Plintossolo. São solos profundos a muito profundos, variam quanto à drenagem e apresentam horizonte B textural mais argiloso do que o A e/ou E. Nesse grupo, existe predominância de arenito como material de origem, porém ocorrências de basalto, granito, argilito e siltito são observadas, configurando uma textura média. A menor adsorção de P nesses solos (>teor de Prem) foi devido, principalmente, ao teor de argila e à concentração de óxidos de ferro cristalinos (Figura 5). De maneira geral, esses solos apresentaram baixa concentração de óxidos de ferro, baixos teores de COT, bem como baixos valores de ASE e SM.

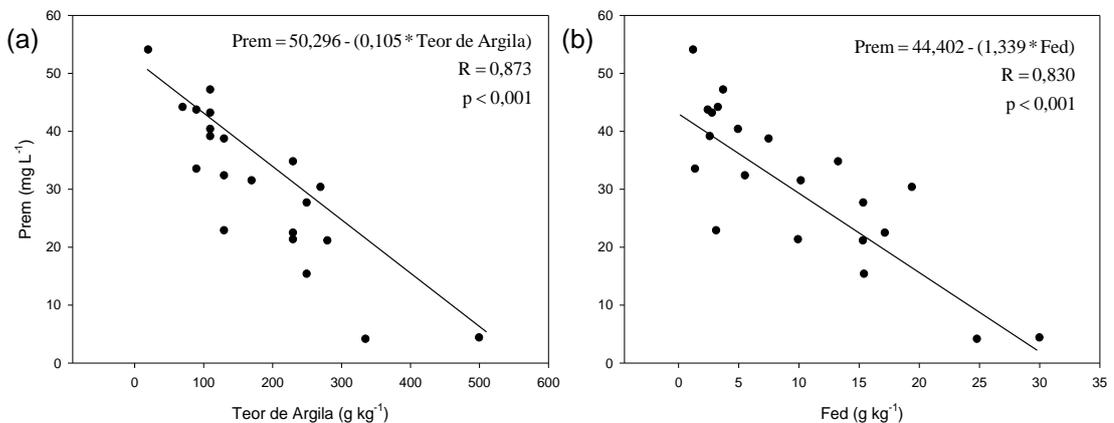


Figura 5. Relação entre os teores de fósforo remanescente (Prem) e os teores de argila (a) e óxidos de ferro pedogênicos cristalinos (Fed) (b) em Argissolos e Plintossolos.

O grupo 3 apresenta dois Cambissolos, cinco Chernossolos, cinco Luvisolos e dois Vertissolos. Seus perfis variam de rasos a profundos, com drenagem boa a imperfeita dependendo da ocupação no relevo e, em geral, possuem menor estágio evolutivo do que os solos dos demais grupos (Streck et al., 2008). Embora a variabilidade do material de origem, a classe textural mais representativa foi a média. Ao contrário do esperado, o valor médio de Prem nesses solos foi intermediário aos grupos 1 e 2, tendo se relacionado, principalmente, com os teores de COT ($r=-0,72$; $p<0,001$) e valores de ASE ($r=-0,55$; $p<0,005$). Em geral, esses solos têm baixa concentração de óxidos de ferro, altos teores de COT e ASE e baixa SM.

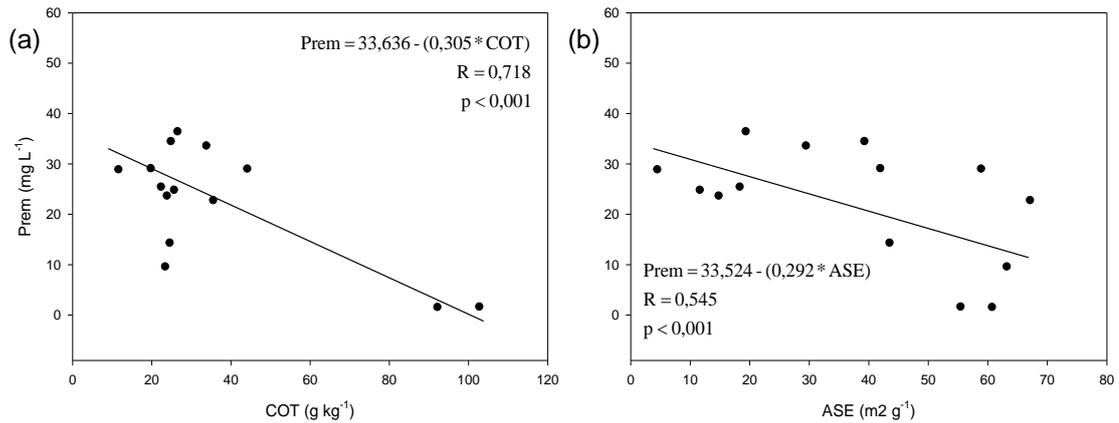


Figura 6. Relação entre os teores de fósforo remanescente (Prem) e os teores de carbono orgânico total (COT) (a) e valores de área superficial específica (ASE) (b) em Cambissolos e Chernossolos.

Da mesma forma que os solos do grupo 3, os solos do grupo 2 também mostraram uma relação importante entre COT e Prem ($r = -0,72$; $p < 0,001$), ou seja, nos solos de ambos os grupos, o aumento de matéria orgânica mostrou relação negativa com o Prem (>adsorção). Isto se deve, possivelmente, pela adsorção de P através de pontes catiônicas (Mello & Perez, 2009). Sendo assim, o discriminante entre os dois grupos foi o teor de COT, o qual apresentou um valor médio de $36,6 \text{ g kg}^{-1}$ para o grupo 3 e de $12,9 \text{ g kg}^{-1}$ para o grupo 2.

5. CONCLUSÕES

A composição mineralógica da fração argila na camada de 0-20 cm dos solos é composta, predominantemente, pelo argilomineral do tipo 1:1 caulinita. A caulinita está associada a diferentes proporções de argilominerais 2:1 e minerais óxidos de ferro, na maioria cristalinos (hematita, goethita e maghemita). Em menores concentrações, ocorrem o óxido de alumínio gibbsita, os óxidos de titânio anatásio e rutilo, e os minerais primários quartzo e mica.

Os principais parâmetros físicos, químicos e mineralógicos relacionados à adsorção de fósforo nos solos, estimada pelo método do fósforo remanescente, foram os teores de argila, de óxidos de ferro, de carbono orgânico total e, conseqüentemente, a área superficial específica do solo, ressaltando que estes dois últimos são conseqüência da composição mineralógica dos solos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJAYI, A. E. et al. Relation of strength and mineralogical attributes in Brazilian Latosols. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 102, n. 1, p. 14-18, 2009a.

AJAYI, A. E. et al. Strength attributes and compaction susceptibility of Brazilian Latosols. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 105, n. 1, p. 122-127, 2009b.

ALMEIDA, J. A.; TORRENT, J.; BARRÓN, V. Cor de solo, formas de fósforo e adsorção de fosfatos em Latossolos desenvolvidos de basalto no extremo-Sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 6, p. 985-1002, 2003.

ALVAREZ, V. H. et al. Interpretação dos resultados das análises de solos. In: RIBEIRO, A. C. et al. (Eds.). **Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais**. Viçosa: SBCS, 1999, p.25-32.

ALVAREZ, V. H. et al. Determinação e uso do fósforo remanescente. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 1, p. 27-32, 2000.

AMONETTE, J.; ZELAZNY, L. W. **Quantitative methods in soil mineralogy**. Madison: **Soil Science Society of America**, 1994. 462 p.

AZEVEDO, A. C.; KÄMPF, N.; BOHNEN, H. Alterações na dinâmica evolutiva de Latossolo Bruno pela calagem. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 20, n. 2, p. 191-198, 1996.

BIGHAM, J. M.; FITZPATRICK, R. W.; SCHULZE, D. G. Iron oxides. In: DIXON, J. B.; SCHULZE, D. G. (Eds.). **Soil mineralogy with environmental applications**. Madison: Soil Science Society of America, 2002. p. 323-366.

BOHNEM, H.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. Solos ácidos e solos afetados por sais. In: MEURER, E. J. (Ed.). **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Evangraf, 2006. p. 163-184.

BOLDRINI, I. L. A flora dos campos do Rio Grande do Sul. In: PILLAR, V. P. et al. (Eds.). **Campos sulinos: conservação e uso sustentável da biodiversidade**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2009. p. 63-77.

BORCHARDT, G. Smectites. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. (Eds.). **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 675-727.

BORGGGAARD, O. K. The influence of iron oxides on the surface area of soil. **Journal of Soil Science**, Madison, v. 33, n. 3, p. 443-449, 1982.

BORGGGAARD, O. K. et al. Estimation of soil phosphate adsorption capacity by means of a pedotransfer function. **Geoderma**, Amsterdam, v. 118, n. 1-2, p. 55-61, 2004.

BRAIDA, J. A. et al. Matéria orgânica e seu efeito na física do solo. In: KLAUBERG FILHO, O. et al. (Eds.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: SBCS, 2011. p. 221-278.

BRASIL, Ministério da Agricultura. Departamento Nacional de Pesquisa Agropecuária. Divisão de Pesquisa Pedológica. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Rio Grande do Sul**. Recife, 1973. 431 p. (Boletim técnico, 30).

BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. **Cristal structures of clay minerals and their X ray identification**. London: Mineralogical Society, 1980. 495 p.

CAMARGO, O. A. et al. **Rio Grande do Sul: atlas eólico**. Porto Alegre: SEMC, 2002. 70 p.

CESSA, R. M. A. C. et al. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois Latossolos Vermelhos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, n. 5, p. 1153-1162, 2009.

COSTA, A. C. S.; BIGHAM, J. M. Óxidos de ferro. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. 1 v. p. 505-573.

COSTA, A. C. S. et al. Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brasil. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v. 47, n. 4, p. 466-473, 1999.

CURI, N.; FRANZMEIER, D. P. Toposequence of Oxisols from the Central Plateau of Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 48, n. 2, p. 341-346, 1984.

CURI, N.; KÄMPF, N. Caracterização do solo. In: KER, J. C. et al. (Eds.). **Pedologia: fundamentos**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2012. 1 v. p.147-170.

DEARING, J.A. **Environmental magnetic susceptibility: using the Bartington MS2 system**. 2. ed. Kenilworth: British Library, 1999. 104p.

DICK, D. P. **Caracterização de óxidos de ferro e adsorção de fósforo na fração argila de horizontes B latossólicos**. 1986. 196 f. Tese (Doutorado) -

Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1986.

DICK, D. P. et al. Química da matéria orgânica do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. 2 v. p. 1-68.

DICK, D. P.; SCHWERTMANN, U. Microaggregates from oxisols and inceptisols: dispersion through selective dissolutions and physicochemical treatments. **Geoderma**, Amsterdam, v. 74, n. 1-2, p. 49-63, 1996.

DIXON, J. B. Kaolinite and serpentine group minerals. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Eds.). **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America, 1977. p. 357-403.

DOUGLAS, L. A. Vermiculites. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Eds.). **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America, 1977. p. 259-292.

DUIKER, S. W. et al. Iron (hydr)oxide crystallinity effects on soil aggregation. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 67, n. 2, p. 606-611, 2003.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa, 1997. 212 p.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solo**. 3. ed. Rio de Janeiro: Embrapa, 2013. 353p.

FANNING, D.S.; KERAMIDAS, V.Z. Micas. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Eds.). **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America, 1977. p. 195-258.

FERREIRA, M. M.; FERNANDES, B.; CURI, N. Influência da mineralogia da fração argila nas propriedades físicas de latossolos da região Sudeste do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 3, p. 515-524, 1999.

FINK, J. R. **Dinâmica de minerais pedogênicos e adsorção de fósforo em solos sob distintos usos e manejos**. 2012. 58 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

FINK, J. R. et al. Mineralogia e adsorção de fósforo em solos sob preparo convencional e plantio direto nas regiões sul e centro-oeste do Brasil. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 36, n. 3, p. 379-387, 2014.

FONTES, M. P. F. Intemperismo de rochas e minerais. In: KER, J. C. et al. (Eds.). **Pedologia: fundamentos**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2012. 1 v. p.171-206.

FONTES, M. P. F.; WEED, S. B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationships with specific surface area and mineralogy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 72, n. 1-2, p. 37-51, 1996.

FOX, R. L.; SEARLE, P. G. E. Phosphate adsorption by soils of the tropics. In: DROSDOFF, M. (Ed.). **Diversity of soils in the tropics**. Madison: American Society of Agronomy, 1978. p. 97-119.

FRAGA, T. I. et al. Suprimento de potássio e mineralogia de solos de várzea sob cultivos sucessivos de arroz irrigado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, n. 3, p. 497-506, 2009.

GATIBONI, L. C. **Disponibilidade de formas de fósforo do solo às plantas**. 2003, 231 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2003.

HOLZ, M.; DE ROS, L. F. **Geologia do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: CIGO-UFRGS, 2000. 444 p.

IBGE. **Área territorial brasileira**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/geociencias/areaterritorial/principal.shtm>>. Acesso em: 12 nov. 2013.

IBGE. **Folha SH.22 Porto Alegre e parte das folhas SH.21 Uruguaiana e SI.22 Lagoa Mirim**: Geologia, geomorfologia, vegetação, uso potencial da terra. Rio de Janeiro: IBGE, 1986. (Levantamento de Recursos Naturais, 33). 1 CD-ROM.

INDA, A. V. et al.. Óxidos de ferro e área superficial de Latossolo subtropical sob campo e floresta nativa. **Ciência Rural**, v. 44, n. 2, p. 289-292, 2014.

INDA JUNIOR, A. V. **Caracterização de goethita e hematita em solos poligenéticos**. 2002, 126 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil. 126p. 2002.

INDA JUNIOR, A. V.; KÄMPF, N. Variabilidade de goethita e hematita via dissolução redutiva em solos de região tropical e subtropical. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, n. 6, p. 851-866, 2005.

INDA JUNIOR, A. V. et al. Variáveis relacionadas à estabilidade de complexos organo-minerais em solos tropicais e subtropicais brasileiros. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 37, n. 5, p. 1301-1307, 2007.

JENNY, H. **Factors of Soil Formation**: a system of quantitative pedology. New York: MacGraw Hill, 1941, 281 p.

KÄMPF, N. Ferro em Latossolo: métodos e estudos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 6., 1997, Salvador. **Palestra...** Salvador: Sociedade Brasileira de Geoquímica, 1997.

KÄMPF, N. **Mineralogia e gênese de alguns solos da região nordeste do planalto riograndense**. 1971. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1971.

KÄMPF, N.; CURI, N. Argilominerais em solos brasileiros. In: CURI, N. et al. (Eds.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: SBCS, 2003. p.1-54.

KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: NOVAIS, R. F. et al. (Eds.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: SBCS, 2000. p. 107-138.

KÄMPF, N.; CURI, N.; MARQUES, J. J. Intemperismo e ocorrência de minerais no ambiente do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. 1 v. p. 333-426.

KÄMPF, N.; DICK, D. P. Óxidos de ferro em Cambissolos Brunos do Rio Grande do Sul e Sul de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 8, p. 183-188, 1984.

KÄMPF, N.; KLAMT, E. Mineralogia e gênese de Latossolos (Oxisols) e solos podzólicos da região nordeste do Planalto Sul-Riograndense. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 2, n. 1, p. 68-78, 1978.

KÄMPF, N.; MARQUES, J. J.; CURI, N. Mineralogia de solos brasileiros. In: KER, J. C. et al. (Eds.). **Pedologia: fundamentos**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2012. 1 v. p. 81-146.

KÄMPF, N.; RESENDE, M.; CURI, N. Iron oxides in Brazilian Oxisols. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 8th, 1988, Rio de Janeiro. **Proceedings...** Rio de Janeiro: Embrapa, 1988. p.71-77.

KÄMPF, N.; SCHNEIDER, P.; MELLO, P. F. Alterações mineralógicas em sequência Vertissolo-Litossolo na região da Campanha no Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 19, n. 3, p. 349-357, 1995.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. The 5 M NaOH concentration treatment for iron-oxides in soil. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v. 30, n. 6, p. 401-408, 1982.

KARATHANASIS, A. D.; HAJEK, B. J. Transformation of smectite to kaolinite in naturally acid soil systems: structural and thermodynamic considerations. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 47, n. 1, p. 158-163, 1983.

MALUF, J. R. T. Nova classificação climática do Estado do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Agrometeorologia**, Santa Maria, v. 8, n. 1, p. 141-150, 2000.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Proceedings Clays and Clay Minerals Conference**, London, v.7, p.317-327, 1960.

MELFI, A. J.; PEDRO, G. Estudo geoquímico dos solos e formações superficiais do Brasil: caracterização e repartição dos principais tipos de evolução geoquímica. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 7, p. 271-286, 1977.

MELO, G. W.; MEURER, E. J.; PINTO, L. F. S. Fontes de potássio em solos distroféricos caulíníticos originados de basalto no Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 4, p. 597-603, 2004.

MELO, V. de F.; CASTILHOS, R. M. V.; PINTO, L. F. S. Reserva mineral do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. 1 v. p. 251-332.

MELO, V. de F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B.; FONTES, M.P.F. Potassium and magnesium in clay minerals of some Brazilian soils as incated by a sequential extraction procedure. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 33, p. 2203-2225, 2002.

MELO, V. de F.; WYPYCH, F. Caulinita e Haloisita. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. 1 v. p. 427-504.

MELLO, J. W. V. de; PEREZ, D. V. Equilíbrio químico das reações no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. 1 v. p. 151-249.

MESQUITA FILHO, M. V.; TORRENT, J. Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosequence of soils from the Cerrado region (Brazil). **Geoderma**, Amsterdam, v. 58, n. 1-2, p. 107-123, 1993.

MEURER, E. J.; RHEINHEIMER, D.; BISSANI, C. A.. Fenômenos de sorção em solos. In: MEURER, E. J. (Ed.). **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Evangraf, 2006. p. 117-162.

MIELNICZUK, J. et al.. Manejo de solo e culturas e sua relação com os estoques de carbono e nitrogênio do solo. In: CURTI, N. et al. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: SBCS, 2003. p.209-248.

MORENO, J. A. **Clima do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: Secretaria da Agricultura, 1961. 38p.

NITZSCHE, R. P. et al. X-ray diffraction and infrared characterization of Oxisols from central and southeastern Brazil. **Clay Minerals**, London, v. 43, n. 4, p. 549–560, 2008.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399 p.

OLSEN, S. R.; WATANABE, F. S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. **Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 21, n. 2, p. 144-149, 1957.

PARFITT, R.L.; THENG, B.K.G; WHITTON, J.S.; SHEPHERD, T.G. Effects of clay minerals and land use on organic matter pools. **Geoderma**, Amsterdam, v. 75, p. 1-12, 1997.

PEDRO, C. et al. Mineral interactions and transformations in relation to pedogenesis during the Quaternary. **Soil Science**, Madison, v. 107, n. 6, p. 462-469, 1969.

PEDRON, F. A.; AZEVEDO, A. C. de; DALMOLIN, R. S. D. Alteração mineralógica de Neossolos em uma clima-litossequência no Planalto do Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 42, n. 3, p. 451-458, 2012.

PEREIRA, M. G. et al.. Carbono, matéria orgânica leve e fósforo remanescente em diferentes sistemas de manejo do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 45, n. 5, p. 508-514, 2010.

PÖTTER, R.O.; KÄMPF, N. Argilo-minerais e óxidos de ferro em Cambissolos e Latossolos sob regime climático térmico údico no Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 5, p. 153-159, 1981.

QUIRK, J. P. Significance of surface areas calculated from water vapour sorption isotherms by use of the BET equation. **Soil Science**, Madison, v. 80, n. 6, p. 423-430, 1955.

RAIJ, B. V. **Fertilidade do solo e manejo de nutrientes**. Piracicaba: International Plant Nutrition Institute, 2011. 420 p.

RANNO, S. K. et al. Capacidade de adsorção de fósforo em solos de várzea do estado do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, n. 1, p. 21-28, 2007.

REICHARDT, K.; TIMM, L.C. **Solo, planta e atmosfera: conceitos, processos e aplicações**. São Paulo: Manole, 2008. 478 p.

RESENDE, M. et al. **Mineralogia de solos brasileiros: interpretação e aplicações**. 2. ed. Lavras: UFLA, 2011. 206 p.

ROGERI, D. A. **Uso do índice P-remanescente como indicador do poder tampão de fósforo em solos**. 2013, 140 f. Tese (Doutorado) - Programa de

Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

SCHAEFER, C. E. G. R.; FABRIS, J. D.; KER, J. C. Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. **Clay Minerals**, London, v. 43, n. 1, p. 137-154, 2008.

SCHWERTMANN, U. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. **Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde**, Weinheim, v. 105, n. 3, p. 194-202, 1964.

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, 1988. p.267-308.

SCHWERTMANN, U.; FECHTER, H. The influence of aluminum on iron oxides: XI. Aluminium-substituted maghemite in soils and its formation. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 48, n. 6, p. 1462-1463, 1984.

SCHWERTMANN, U.; KÄMPF, N. Óxidos de ferro jovens em ambientes pedogenéticos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 7, p. 251-255, 1983.

SCHWERTMANN, U.; KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of Southern and Central Brazil. **Soil Science**, Madison, v. 139, n. 4, p. 344-350, 1985.

SCHWERTMANN, U.; SCHULZE, D. G.; MURAD, E. Identification of ferrihydrite in soils by dissolution kinetics, differential x-ray diffraction, and Mössbauer spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 46, n. 4, p. 869-875, 1982.

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.

SIKORA, F. J. et al. Comparison of colorimetric and ICP determination of phosphorus in Mehlich3 soil extracts. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 36, n. 5, p. 875-887, 2005.

SOUZA JUNIOR, I. G. et al. Contribuição dos constituintes da fração argila de solos subtropicais à área superficial específica e à capacidade de troca catiônica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, n. 6, p. 1355-1365, 2007.

SOUZA JUNIOR, I. G. de et al. Mineralogia e susceptibilidade magnética dos óxidos de ferro do horizonte B de solos do Estado do Paraná. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 40, n. 3, p. 513-519, 2010.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277 p.

STRECK, E. A. et al. **Solos do Rio Grande do Sul**. 2. ed. Porto Alegre: Emater/RS, 2008. 222 p.

TOMASI, C. A. **Atributos químicos e matéria orgânica em latossolo vermelho de altitude sob usos e manejos distintos**. 2011, 65 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

TOMASI, C. A. et al. Atributos químicos e área superficial específica em Latossolo subtropical de altitude sob usos e manejos distintos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 42, n. 12, p. 2172-2179, 2012.

TORRENT, J. et al. Magnetic enhancement and iron oxides in the upper Luochuan loess-paleosol sequence, Chinese Loess Plateau. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 71, n. 5, p. 1570–1578, 2007.

TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; BARRÓN, V. Fast and slow phosphate sorption by goethite-rich natural materials. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v. 40, n. 1, p. 14-21, 1992.

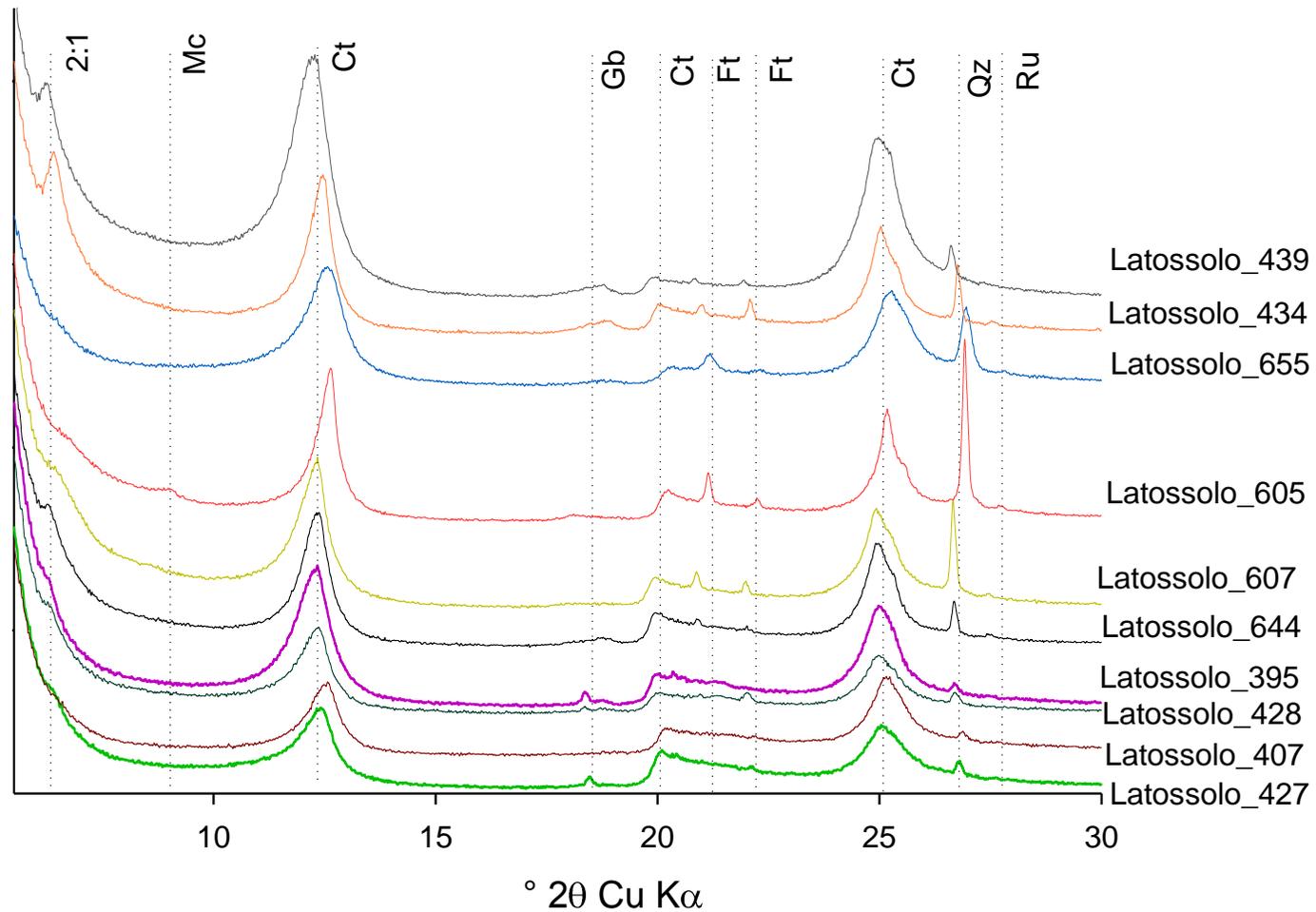
VITORINO, A. C. T. et al. Mineralogia, química e estabilidade de agregados do tamanho de silte de solos da região sudeste do Brasil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 38, n. 1, p. 133-141, 2003.

ZANARDO, A.; MARQUES JÚNIOR, J. Conceitos básicos em mineralogia. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. 1 v. p. 73-150.

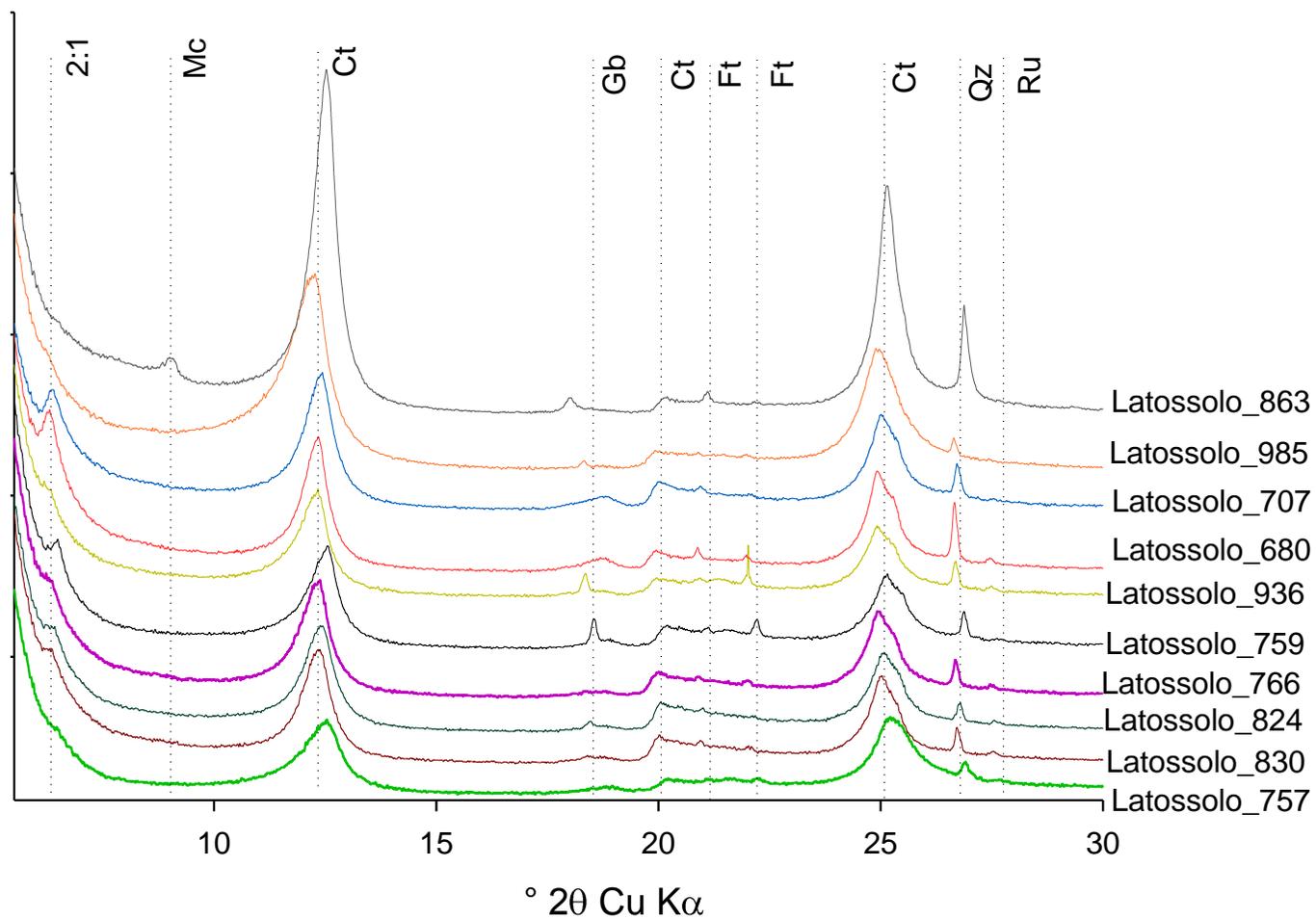
ZHOU, J.L.; ROWLAND, S.; MANTOURA, R.F.C & BRAVEN, J. The formation of humic coatings on mineral particles under simulated estuarine conditions – A mechanistic study. *Water Research*, Grain Britain, v. 28, n. 3, p. 571-579, 1994.

7. APÊNDICES

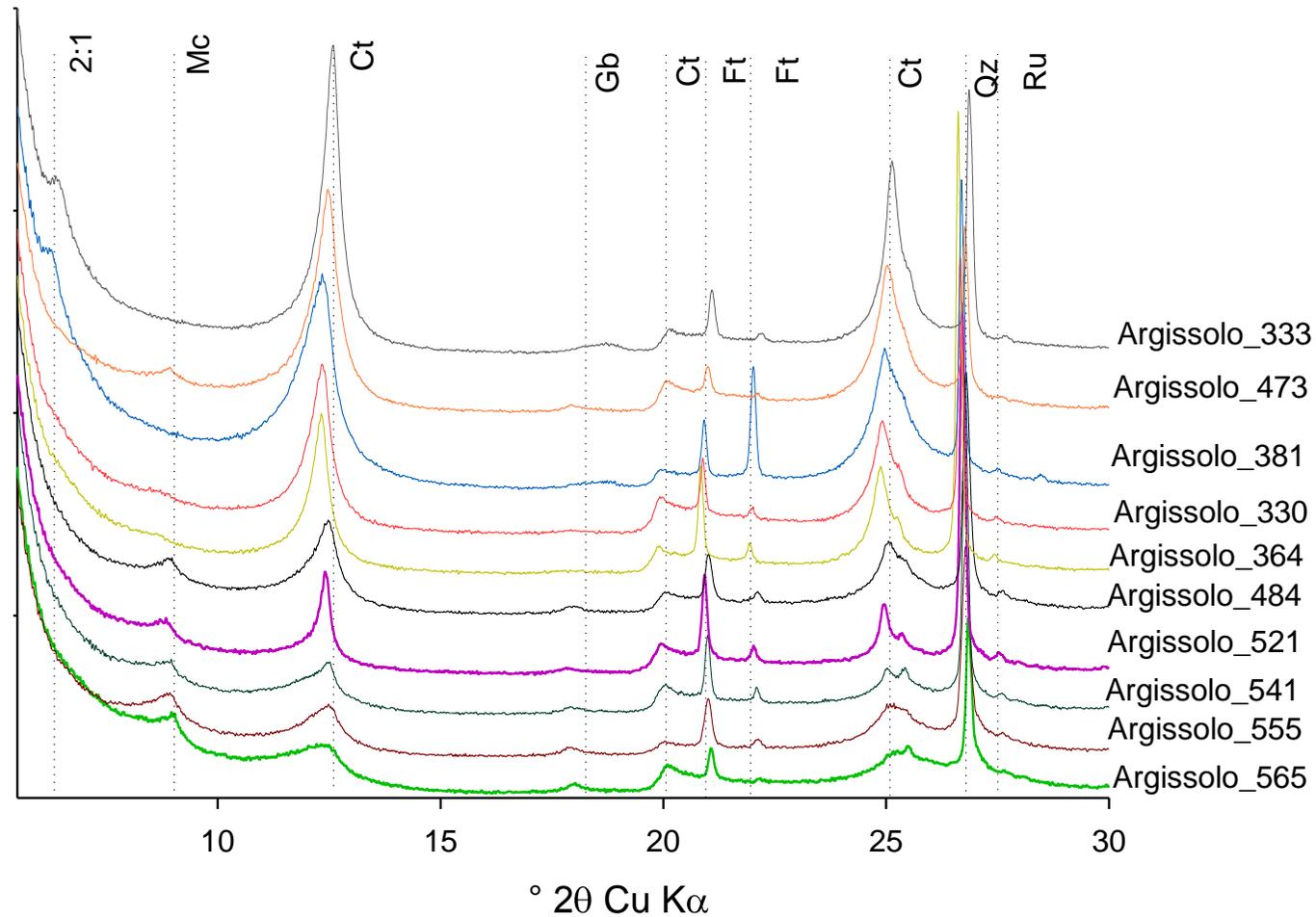
Apêndice 1. Difratoogramas de raios-X (DRX) da fração argila desferrificada orientada da classe dos Latossolos. Minerais 2:1, argilominerais vermiculita e/ou esmectitas (1,40 nm); micas (0,977 nm e 0,491 nm); caulinita (0,701 nm, 0,440 nm e 0,354 nm); gibbsita (0,478 nm); feldspato (0,420 nm e 0,401 nm); quartzo (0,331 nm); e rutilo (0,324 nm).



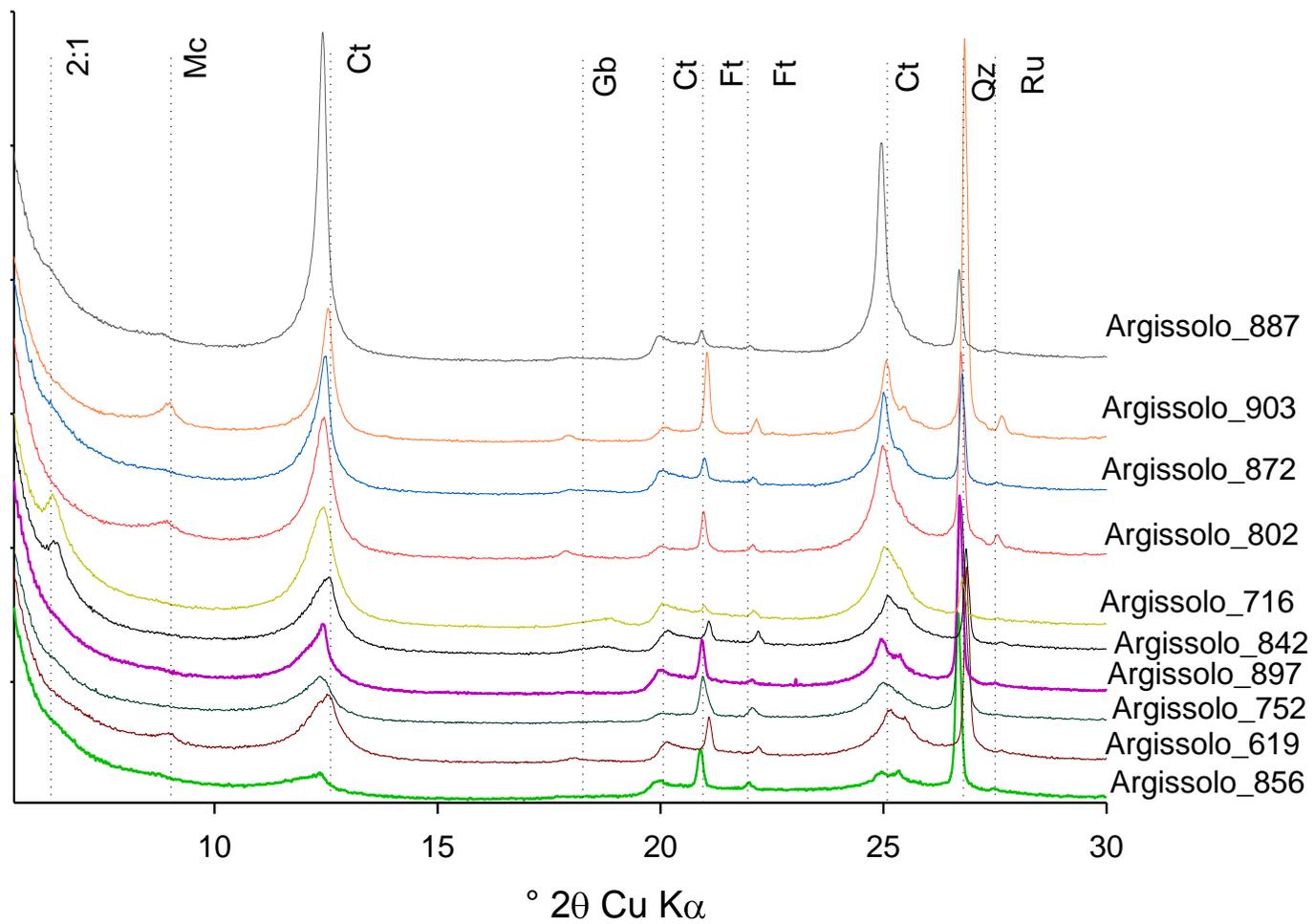
Apêndice 1. Continuação...



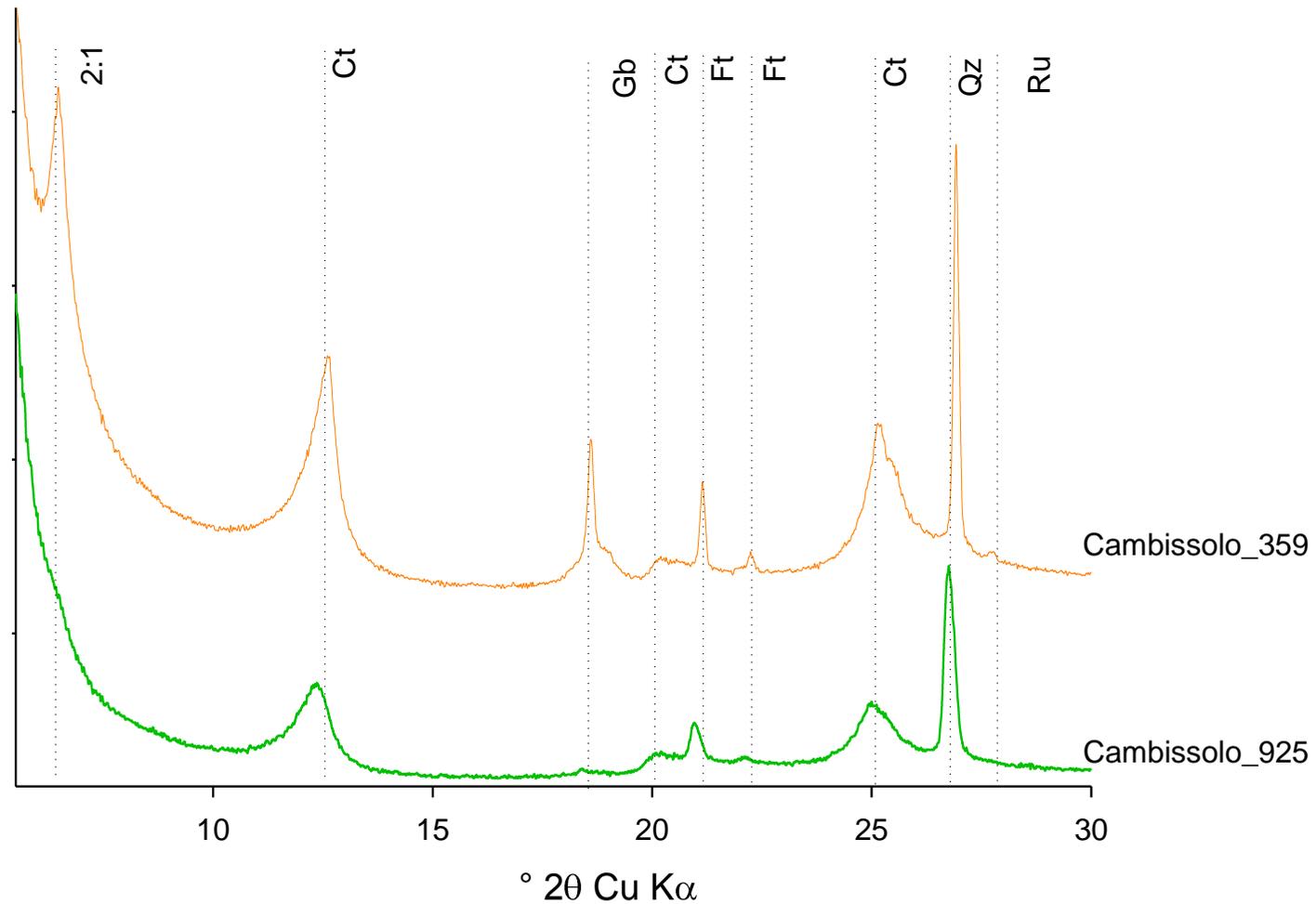
Apêndice 2. Difratogramas de raios-X (DRX) da fração argila desferrificada orientada da classe dos Argissolos. Minerais 2:1, argilominerais vermiculita e/ou esmectitas (1,40 nm); micas (0,977 nm e 0,491 nm); caulinita (0,701 nm, 0,440 nm e 0,354 nm); gibbsita (0,478 nm); feldspato (0,420 nm e 0,401 nm); quartzo (0,331 nm); e rutilo (0,324 nm).



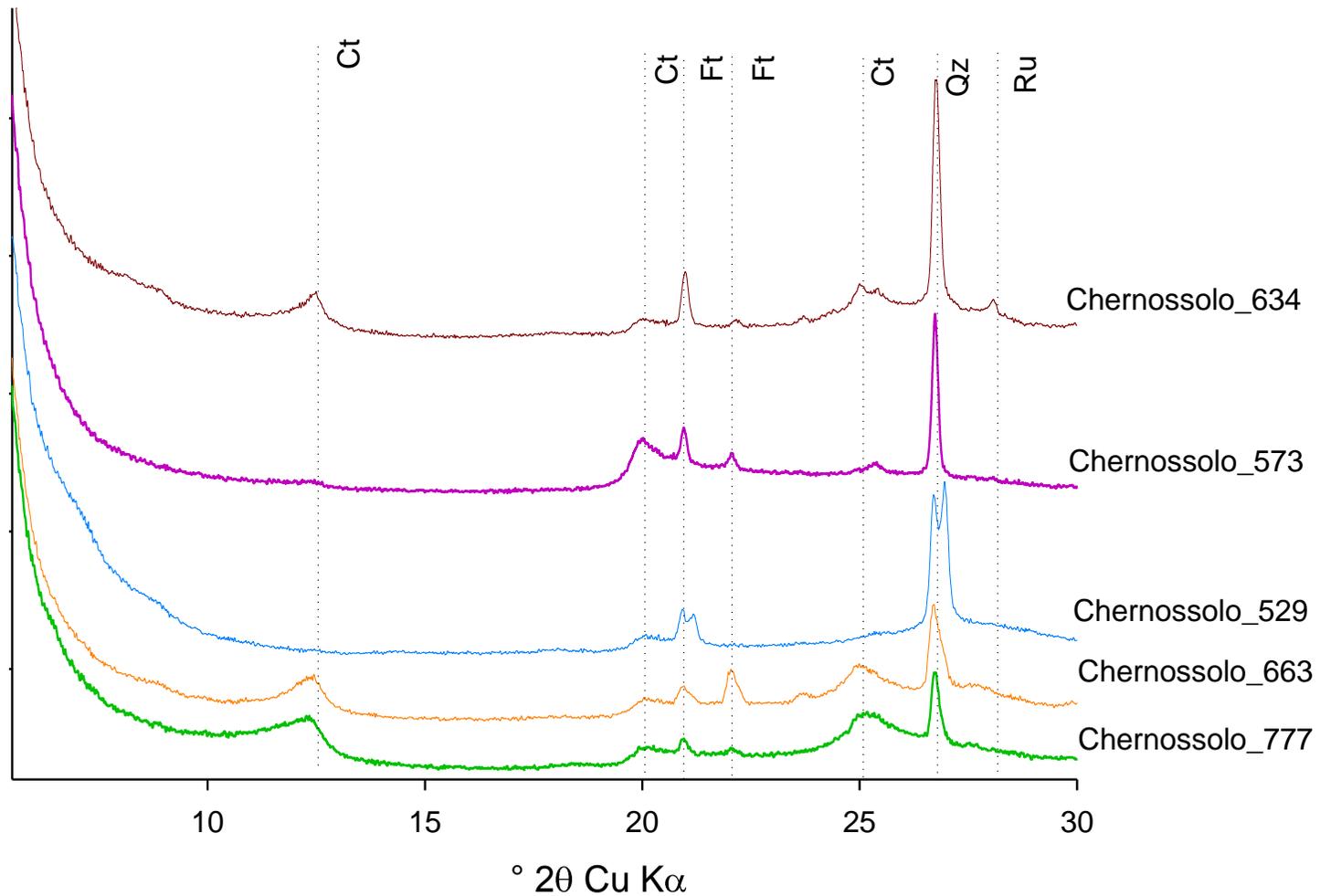
Apêndice 2. Continuação...



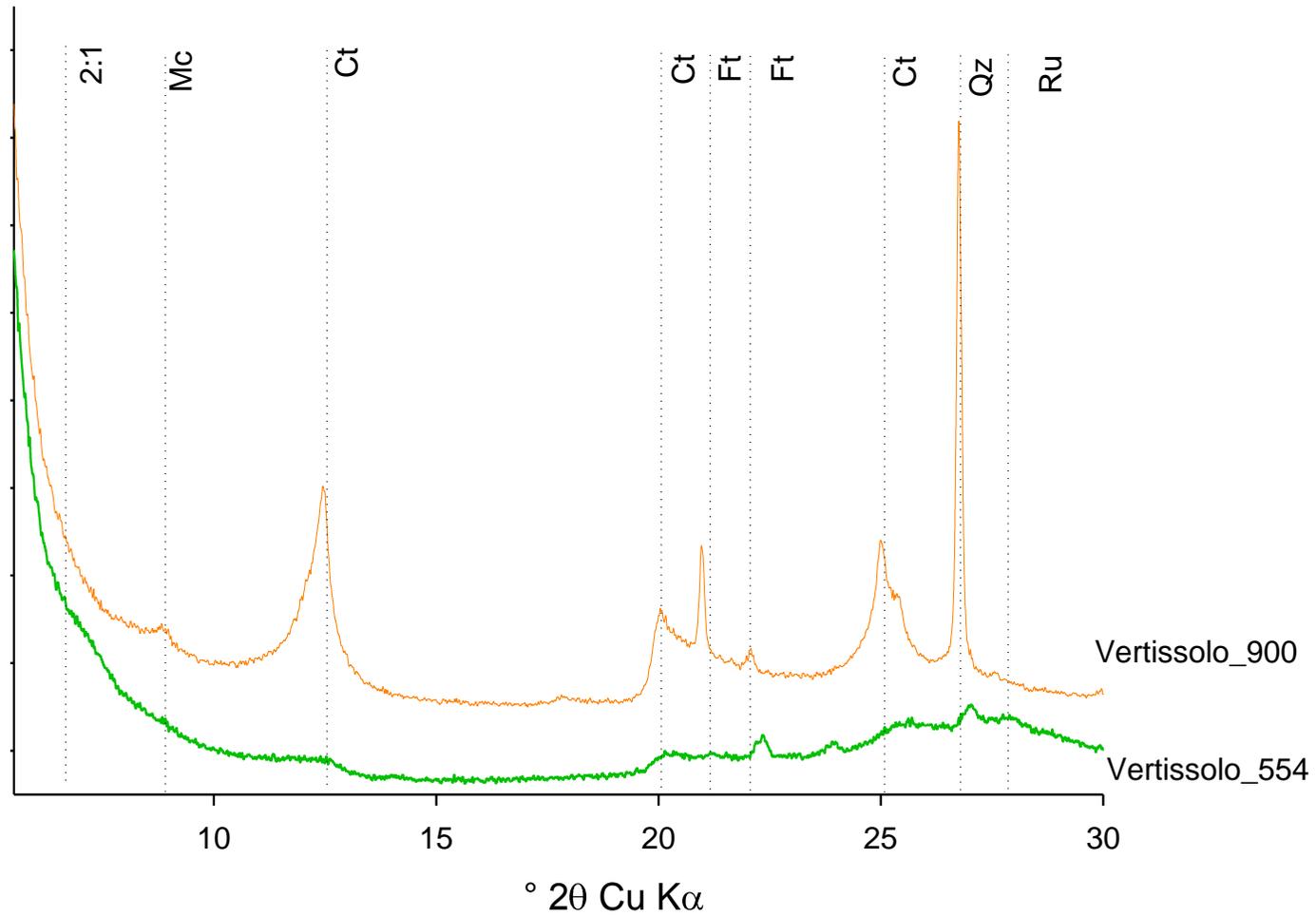
Apêndice 3. Difratogramas de raios-X (DRX) da fração argila desferrificada orientada da classe dos Cambissolos. Minerais 2:1, argilominerais vermiculita e/ou esmectitas (1,40 nm); micas (0,977 nm e 0,491 nm); caulinita (0,701 nm, 0,440 nm e 0,354 nm); gibbsita (0,478 nm); feldspato (0,420 nm e 0,401 nm); quartzo (0,331 nm); e rutilo (0,324 nm).



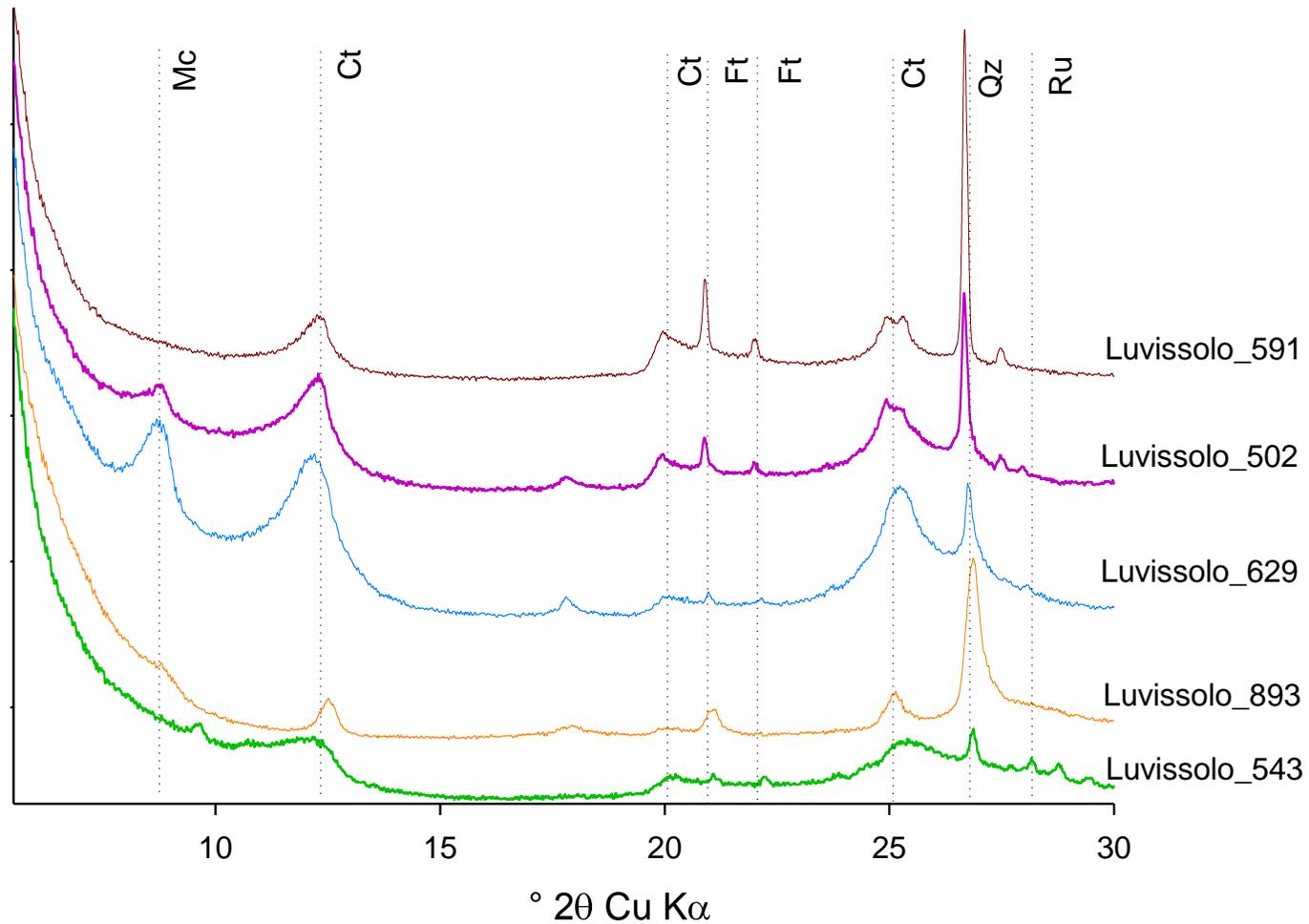
Apêndice 4. Difratogramas de raios-X (DRX) da fração argila desferrificada orientada da classe dos Chernossolos. Minerais 2:1, argilominerais vermiculita e/ou esmectitas (1,40 nm); micas (0,977 nm e 0,491 nm); caulinita (0,701 nm, 0,440 nm e 0,354 nm); gibbsita (0,478 nm); feldspato (0,420 nm e 0,401 nm); quartzo (0,331 nm); e rutilo (0,324 nm).



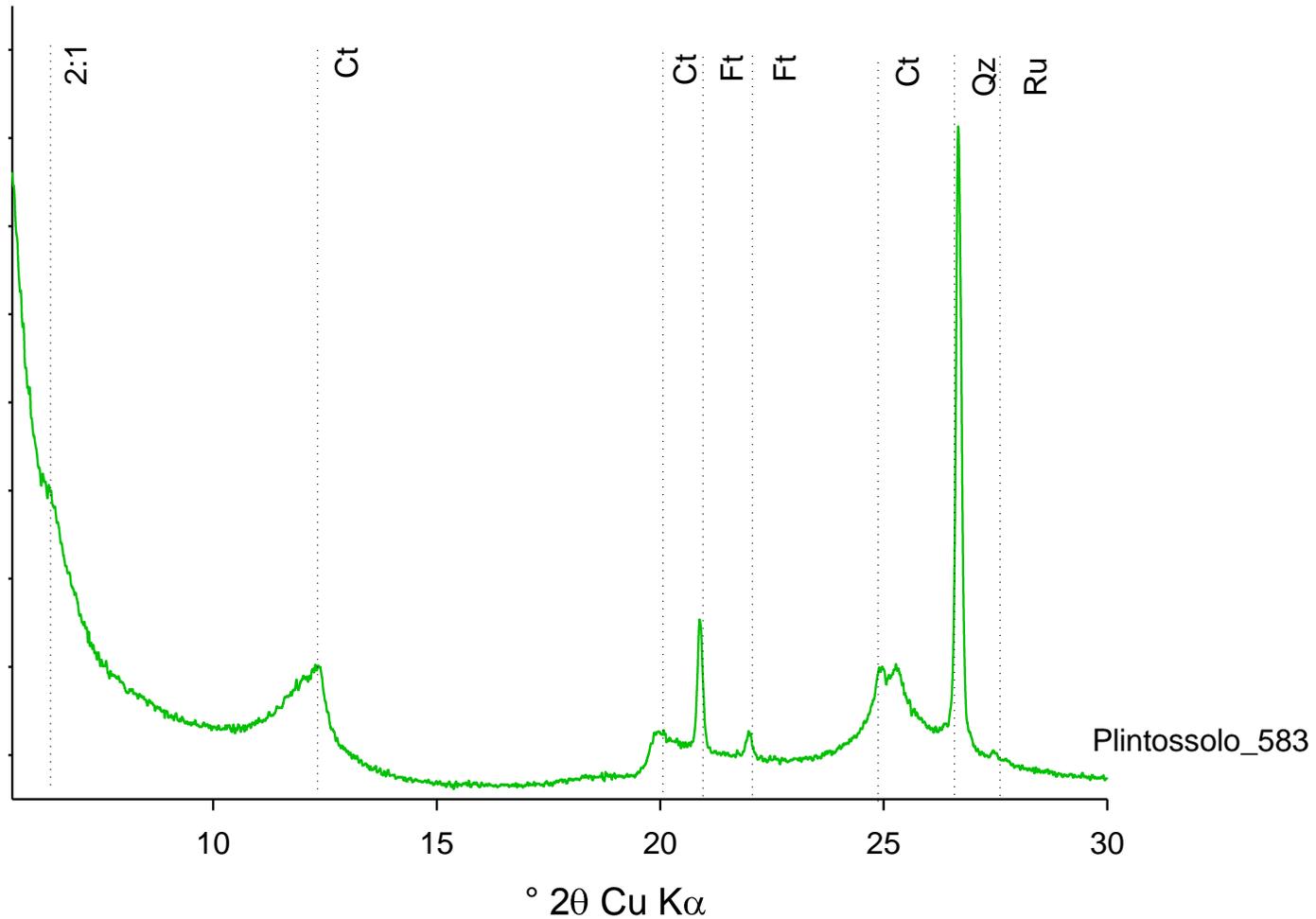
Apêndice 5. Difratomogramas de raios-X (DRX) da fração argila desferrificada orientada da classe dos Vertissolos. Minerais 2:1, argilominerais vermiculita e/ou esmectitas (1,40 nm); micas (0,977 nm e 0,491 nm); caulinita (0,701 nm, 0,440 nm e 0,354 nm); gibbsita (0,478 nm); feldspato (0,420 nm e 0,401 nm); quartzo (0,331 nm); e rutilo (0,324 nm).



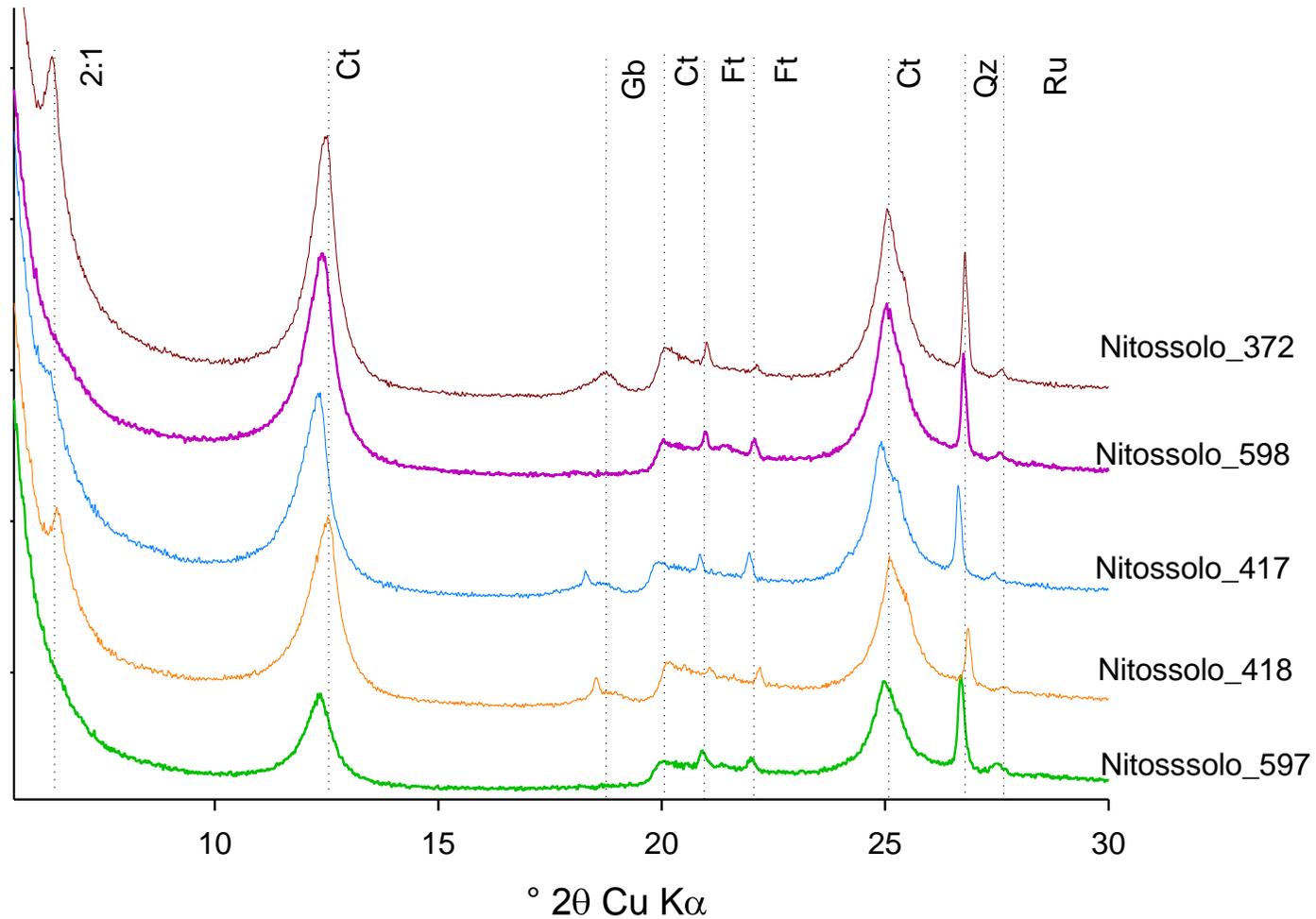
Apêndice 6. Difratoogramas de raios-X (DRX) da fração argila desferrificada orientada da classe dos Luvisolos. Minerais 2:1, argilominerais vermiculita e/ou esmectitas (1,40 nm); micas (0,977 nm e 0,491 nm); caulinita (0,701 nm, 0,440 nm e 0,354 nm); gibbsita (0,478 nm); feldspato (0,420 nm e 0,401 nm); quartzo (0,331 nm); e rutilo (0,324 nm).



Apêndice 7. Difratogramas de raios-X (DRX) da fração argila desferrificada orientada da classe dos Plintossolos. Minerais 2:1, argilominerais vermiculita e/ou esmectitas (1,40 nm); micas (0,977 nm e 0,491 nm); caulinita (0,701 nm, 0,440 nm e 0,354 nm); gibbsita (0,478 nm); feldspato (0,420 nm e 0,401 nm); quartzo (0,331 nm); e rutilo (0,324 nm).



Apêndice 8. Difratoogramas de raios-X (DRX) da fração argila desferrificada orientada da classe dos Nitossolos. Minerais 2:1, argilominerais vermiculita e/ou esmectitas (1,40 nm); micas (0,977 nm e 0,491 nm); caulinita (0,701 nm, 0,440 nm e 0,354 nm); gibbsita (0,478 nm); feldspato (0,420 nm e 0,401 nm); quartzo (0,331 nm); e rutilo (0,324 nm).



Apêndice 9. Coeficientes de correlação (r) simples de Pearson e valor *p* por ordem de solos – Grupo 1: Latossolos e Nitossolos.

<i>Pearson (5%)</i>	Areia	Silte	Argila	Fe_d	Fe_o	COT	ASE	SM-TFSA	P rem	Área Ct	LMA Ct
Areia	1	-0,79*	-0,85*	-0,91*	-0,61*	-0,53*	-0,87*	-0,64*	0,68*	0,15 ^{ns}	-0,31 ^{ns}
Silte		1	0,34 ^{ns}	0,68*	0,65 ^{ns}	0,47**	0,66*	0,32*	-0,33*	-0,06 ^{ns}	0,02 ^{ns}
Argila			1	0,81*	0,37 ^{ns}	0,41**	0,76*	0,70*	-0,75*	-0,16 ^{ns}	0,46**
Fe_d				1	0,57*	0,46**	0,91*	0,71*	-0,68*	-0,16 ^{ns}	0,45**
Fe_o					1	0,32 ^{ns}	0,55*	0,21 ^{ns}	-0,43**	-0,23 ^{ns}	0,12 ^{ns}
COT						1	0,61*	0,19 ^{ns}	-0,37 ^{ns}	-0,02 ^{ns}	0,07 ^{ns}
ASE							1	0,55*	-0,65*	-0,23 ^{ns}	0,42**
SM-TFSA								1	-0,32 ^{ns}	-0,24 ^{ns}	0,09 ^{ns}
P rem									1	0,004 ^{ns}	-0,68*
Área Ct										1	0,33 ^{ns}
LMA Ct											1

^{ns}, *, **, não significativo, significativo a 1 e 5% de probabilidade de erro pelo teste t, respectivamente. Fe_d = ferro extraído por ditionito citrato-bicarbonato; Fe_o = ferro extraído por oxalato de amônio; COT = carbono orgânico total; ASE = área superficial específica; SM –TFSA = suscetibilidade magnética da fração terra fina seca ao ar; Prem = fósforo remanescente (60 mg L⁻¹); Área Ct = área da caulinita; LMA Ct = largura a meia altura da caulinita.

Apêndice 10. Coeficientes de correlação (r) simples de Pearson e valor *p* por ordem de solos – Grupo 2: Argissolos e Plintossolos.

<i>Pearson (5%)</i>	Areia	Silte	Argila	Fe_d	Fe_o	COT	ASE	SM-TFSA	P rem	Área Ct	LMA Ct
Areia	1	-0,88*	-0,87*	-0,89*	-0,74*	-0,84*	-0,67*	-0,63*	0,79*	-0,47**	-0,08 ^{ns}
Silte		1	0,54**	0,60*	0,74*	0,65*	0,43 ^{ns}	0,36 ^{ns}	-0,52*	0,36 ^{ns}	0,11 ^{ns}
Argila			1	0,96*	0,57*	0,84*	0,76*	0,76*	-0,87*	0,46**	0,02 ^{ns}
Fe_d				1	0,56*	0,82*	0,71*	0,82*	-0,83*	0,50**	0,001 ^{ns}
Fe_o					1	0,76*	0,56*	0,30 ^{ns}	-0,56*	0,16 ^{ns}	0,47**
COT						1	0,85*	0,61*	-0,72*	0,24 ^{ns}	0,23 ^{ns}
ASE							1	0,43 ^{ns}	-0,64*	0,20 ^{ns}	0,11 ^{ns}
SM-TFSA								1	-0,57*	0,31 ^{ns}	-0,14 ^{ns}
P rem									1	-0,52**	-0,30 ^{ns}
Área Ct										1	-0,26 ^{ns}
LMA Ct											1

^{ns}, *, **, não significativo, significativo a 1 e 5% de probabilidade de erro pelo teste t, respectivamente. Fe_d = ferro extraído por ditionito citrato-bicarbonato; Fe_o = ferro extraído por oxalato de amônio; COT = carbono orgânico total; ASE = área superficial específica; SM –TFSA = suscetibilidade magnética da fração terra fina seca ao ar; Prem = fósforo remanescente (60 mg L⁻¹); Área Ct = área da caulinita; LMA Ct = largura a meia altura da caulinita.

Apêndice 11. Coeficientes de correlação (r) simples de Pearson e valor *p* por ordem de solos – Grupo 3: Cambissolos, Chernossolos, Luvisolos e Vertissolos.

<i>Pearson (5%)</i>	Areia	Silte	Argila	Fe_d	Fe_o	COT	ASE	SM-TFSA	P rem	Área Ct	LMA Ct
Areia	1	-0,94*	-0,85*	-0,06 ^{ns}	-0,51 ^{ns}	-0,54**	-0,69*	-0,04 ^{ns}	0,56**	0,42 ^{ns}	0,47 ^{ns}
Silte		1	0,62**	0,12 ^{ns}	0,65**	0,53**	0,60**	-0,001 ^{ns}	-0,50 ^{ns}	-0,35 ^{ns}	-0,35 ^{ns}
Argila			1	-0,07 ^{ns}	0,17 ^{ns}	0,41 ^{ns}	0,66**	0,09 ^{ns}	-0,51 ^{ns}	-0,43 ^{ns}	-0,53 ^{ns}
Fe_d				1	0,42 ^{ns}	-0,05 ^{ns}	0,42 ^{ns}	0,43 ^{ns}	-0,34 ^{ns}	0,10 ^{ns}	0,45 ^{ns}
Fe_o					1	0,60**	0,59**	0,28 ^{ns}	-0,50 ^{ns}	-0,04 ^{ns}	0,08 ^{ns}
COT						1	0,53 ^{ns}	-0,20 ^{ns}	-0,72*	0,18 ^{ns}	0,04 ^{ns}
ASE							1	0,17 ^{ns}	-0,55**	-0,28 ^{ns}	-0,18 ^{ns}
SM-TFSA								1	-0,07 ^{ns}	0,07 ^{ns}	0,10 ^{ns}
P rem									1	-0,19 ^{ns}	-0,08 ^{ns}
Área Ct										1	0,51 ^{ns}
LMA Ct											1

^{ns}, *, **, não significativo, significativo a 1 e 5% de probabilidade de erro pelo teste t, respectivamente. Fe_d = ferro extraído por ditionito citrato-bicarbonato; Fe_o = ferro extraído por oxalato de amônio; COT = carbono orgânico total; ASE = área superficial específica; SM –TFSA = suscetibilidade magnética da fração terra fina seca ao ar; Prem = fósforo remanescente (60 mg L⁻¹); Área Ct = área da caulinita; LMA Ct = largura a meia altura da caulinita.

