

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DE SOLOS BRUNOS SUBTROPICAIS DO BRASIL ⁽¹⁾

J. C. KER ⁽²⁾ & M. RESENDE ⁽³⁾

RESUMO

Solos brunos subtropicais foram caracterizados quanto à química e à mineralogia. Os resultados de adsorção de fosfato, alumínio "amorfo" e ausência de vidro vulcânico na fração grosseira mostram que não pertencem ao subgrupo ândico. Nesses aspectos, bem como em pH em NaF(N) e amorfos estimados por perda de peso, há um grande contraste com os materiais de andissolos chilenos, incluídos para comparação. Os altos teores de vermiculita muito aluminizada imprimem aos solos características físicas e químicas especiais, como grande fendilhamento quando secos, lembrando, até certo ponto, solos com características vérticas, ao lado de baixa capacidade de troca de cátions e alto grau de floculação de argilas na parte inferior do horizonte B, comuns aos latossolos.

Termos de indexação: solos, vermiculita aluminizada; amorfos; dissolução seletiva; caráter ândico.

SUMMARY: CHEMICAL AND MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF SOME BRAZILLIAN SUBTROPICAL BROWN SOILS

Subtropical brown soils of Brazil were characterized chemically and mineralogically. Phosphate adsorption, "amorphous" aluminum and absence of vitreous volcanic in the coarser fraction show that are not included in the andic subgroup. In these aspects and also in NaF(N) pH and amorphous content estimated by weight loss, they are quite different from chilean Andisols, here included for comparison. The high amounts of vermiculite, quite rich in aluminum, give to these soils unique characteristics, such as a cracking appearance when dry, resembling vertic subgroups but, at the same time, a low cation exchange capacity and a high clay flocculation rate in the lower B horizon, peculiar to Oxisols.

Index terms: soils, aluminum - vermiculite; amorphous; selective dissolution; andic character.

INTRODUÇÃO

O qualitativo "bruno" vem sendo utilizado na caracterização de solos de altitude do domínio climático subtropical brasileiro, quer para Cambissolos e Latossolos,

quer para Terras Estruturadas (Carvalho, 1982a, b; EMBRAPA, 1983). Essa adjetivação advém de sua coloração bruno-amarelada, em geral nos matizes 7,5YR e 10YR, imprimida pela ampla predominância de goethita em relação à hematita na fração argila (Kämpf & Schwertmann, 1983).

⁽¹⁾ Parte da dissertação de Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas apresentada pelo primeiro autor à Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, MG. Recebido para publicação em maio de 1989 e aprovado em maio de 1990.

⁽²⁾ Pesquisador do Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (EMBRAPA). Caixa Postal 10.125 Goiânia, GO.

⁽³⁾ Professor Titular do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa (UFV), 36570 Viçosa, MG.

No Sul do Brasil, tais solos ocorrem de maneira expressiva em áreas basálticas (formação Serra Geral), em altitudes superiores a 700 metros, sob regime climático térmico údico. Solos similares foram também constatados em outros Estados: São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais, respectivamente, nas regiões de Campos do Jordão, Itatiaia e Poços de Caldas, onde se desenvolvem a partir de substrato geológico diferente do mencionado (EMBRAPA, 1983; Rodrigues, 1984; Silva, 1985).

São solos, na sua maioria, álicos, argilosos ou muito argilosos, argila de baixa atividade, composta basicamente de caulinita, vermiculita aluminizada, gibbsita e goethita como óxido de ferro dominante (Pötter, 1977; Palmieri, 1986). Existem ainda menções de ocorrência de haloisita (Palmieri, 1986), e, possivelmente, alofana (Goedert, 1967).

Esses solos apresentam propriedades particulares, entre as quais se destaca o fendilhamento pronunciado com a perda de umidade, aparentando ter argila de atividade superior àquela que realmente possuem (Carvalho, 1982a, b). Esse aspecto, aliado ao endurecimento pronunciado dos torrões com a perda de umidade, e o tixotropismo, normalmente observado na parte inferior do horizonte B, têm sido correlacionados com a presença de compostos aluminosos amorfos (alofana) e/ou haloisita (Rodrigues, 1984; Palmieri, 1986).

A possível ocorrência de alofana e a conseqüente expressividade de material amorfo no complexo de troca, além das peculiaridades apresentadas por esses solos, têm levado pesquisadores a admitir certa similaridade entre eles e Andisols (Bennema & Camargo, 1964; Camargo ⁽⁴⁾). Entretanto, apesar de estudos realizados em solos afins, essa similaridade continua sendo apenas especulativa.

Foi objetivo do presente trabalho caracterizar mineralógica e quimicamente alguns solos de altitude do Sul do Brasil, supostamente enquadrados no subgrupo ândico, de acordo com os métodos usuais para tal fim, previstos nas recomendações do "International Committee on the Classification of Andisols" (ICOMAND), citados por Kimble & Nettleton (1985), em substituição e/ou adequação aos preconizados na definição da subordem "Andepts" da Soil Taxonomy (Estados Unidos, 1975).

MATERIAL E MÉTODOS

Foram selecionados e descritos cinco perfis de solos de ocorrência expressiva em áreas basálticas no Estado de Santa Catarina, em altitudes superiores a 900 metros (Figura 1). Os perfis SC-1 e SC-2 foram classificados no campo como Cambissolos Brunos (CB); os perfis SC-3 e SC-5, como Terras Brunas Estruturadas (TB) e o SC-4, como Latossolo Bruno (LB). Foram

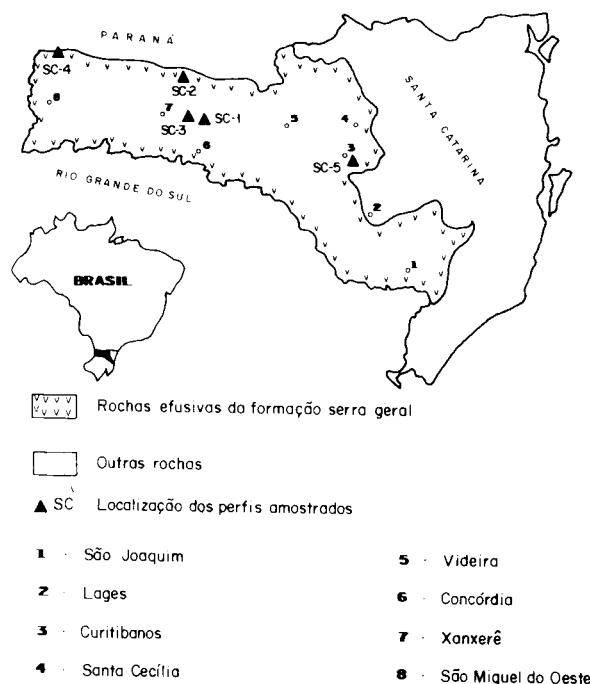


Figura 1. Esboço geológico do Estado de Santa Catarina, evidenciando a expressão das rochas efusivas da formação Serra Geral e a localização dos solos estudados.

ainda incluídas duas amostras de horizonte B de Andisols do Chile, para algumas comparações analíticas.

As amostras, após secas ao ar, foram destorroadas e peneiradas, obtendo-se a fração TFSA ($\phi < 2\text{mm}$), a qual foi submetida às seguintes análises: física e química de rotina para caracterização de perfis (EMBRAPA, 1979); alumínio "ativo" extraído pelo hidróxido de potássio (Holgren & Kimble, 1984) e pelo oxalato de amônio (Schwertmann, citado por Gualberto et al., 1987); adsorção de fosfato, agitando-se por 24 horas 5g com 25ml de CaCl_2 0,01M contendo $1.000\mu\text{g/ml}$ de P (Blakemore et al., citados por Kimble & Nettleton, 1985).

Na fração argila, após seis extrações sucessivas pelo ditonito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) (Mehra & Jackson, 1960) e oxalato de amônio, determinaram-se os óxidos de ferro por absorção atômica e alumínio, colorimetricamente, com o uso do aluminon (CANADIAN SOCIETY OF SOIL SCIENCE, 1978).

Efetou-se a caracterização mineralógica por métodos óticos nas frações areia fina e areia grossa (EMBRAPA, 1979) e análise de difração de raios X na argila após desferrificação com DCB, saturação com potássio (KCl 1N) e aquecimento a várias temperaturas, com magnésio (MgCl_2 1N) e glicolação (etileno glicol a 10%) de acordo com Whittig (1965). Procedeu-se ainda, apenas para a fração argila de horizonte B dos perfis SC-1 e SC-5, à destruição do alumínio interlamelar, da vermiculita, de acordo com Dixon & Jackson (1962). As lâminas orientadas foram obtidas pela fricção da amostra com outra lâmina ou espátula ("esfregaço") e irradiadas, utilizando-se tubo de cobre e filtro de níquel. A quantificação da caulinita e gibbsita

(4) Marcelo Nunes Camargo. Pesquisador do Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (EMBRAPA/SNLCS), Rio de Janeiro, RJ. Comunicação pessoal.

baseou-se na análise termodiferencial; na identificação dos óxidos de ferro, prepararam-se lâminas (pó) após concentração com NaOH 5M (Kämpf & Schwertmann, 1982), sendo sua quantificação feita por alocação de acordo com Resende et al., 1987). A vermiculita aluminizada foi estimada por diferença; para tanto, admitiu-se como inexpressiva a contribuição de "amorfo", ou seja, esta fração foi alocada na vermiculita.

Determinou-se, ainda, na fração TFSA, triturada e passada em peneira de malha 0,149mm, o pH em NaF (N), na proporção solo:solução 1:50, com tempo de contato de 2 e 60 minutos (Fields & Perrot, 1966), e material amorfo por perda de peso de acordo com Kitagawa (1976).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Propriedades químicas e físicas

Não obstante a coleta dos perfis ter sido feita a distâncias relativamente grandes (do centro ao extremo oeste do Estado de Santa Catarina), os solos em estudo apresentaram feições bastante similares no que diz respeito às características químicas e físicas, particularmente no que se refere à acidez e textura - Quadros 1 e 2.

O baixo pH em todos os solos - Quadro 1, com pH em H₂O maior que pH em KCl, está relacionado com altos teores de alumínio. Desde que Cl desloca o Al da entrecamadas da vermiculita, abaixando o pH, o Δ pH (pH KCl - pH H₂O) não parece ser, nesses solos, um bom indicador da carga líquida negativa.

Os baixos teores de Ca²⁺ e Mg²⁺ e elevados de Al³⁺ - Quadro 1 - sugerem que a ação do intemperismo, aliada a fatores climáticos (precipitação elevada, baixa evapotranspiração e baixas temperaturas) foi suficiente para promover, nesses solos, marcante lixiviação em bases, apesar da riqueza relativa do material de origem (basaltos e riodacitos).

Os valores da capacidade de troca da fração argila (descontando a participação do carbono) são em geral baixos, à exceção do perfil SC-2, que é maior que 13 meq/100g de argila (Figura 2). Se, por um lado, esses valores sugerem tratar-se de solos bastante intemperizados, a presença de quantidades aparentemente substanciais de vermiculita aluminizada não parece, em tais condições, corroborar essa idéia. Assim, é bem provável que o alumínio presente nas entrecamadas da vermiculita esteja desempenhando relevante papel no bloqueio de sítios de troca e, consequentemente, na redução da CTC. Quanto à capacidade de troca da matéria orgânica (meq/g de carbono - Figura 2) os perfis SC-1 e SC-4 apresentam pon-

Quadro 1. Características químicas de horizontes selecionados dos solos

Horizonte	Cor	Profundidade	pH		Δ pH	Ca ²⁺ + Mg ²⁺	K ⁺	S	Al ³⁺	H ⁺	T	V	Al x 100	
			H ₂ O	KCl									S + Al	
		cm	meq/100g										%	
Perfil SC-1														
Au2	9YR3/1,5	18-38	4,4	3,8	-0,6	0,3	0,06	0,4	8,3	17,8	26,5	2	95	
(B) ₂	8,5YR4/4	111-138	5,0	3,9	-1,1	0,2	0,04	0,2	4,3	4,8	9,3	3	93	
C	10YR6/2	164-185 ⁺	5,4	4,1	-1,3	0,2	0,04	0,2	10,0	4,1	14,3	2	97	
Perfil SC-2														
Au2	10YR3/1,5	18-47	4,6	3,9	-0,7	0,1	0,05	0,2	7,4	15,5	23,1	1	97	
(B) ₁	10YR4/5	101-132	4,7	3,9	-0,8	0,1	0,04	0,1	6,0	5,2	11,3	2	97	
C	10YR6/1	149-169 ⁺	4,9	3,9	-1,0	0,1	0,05	0,2	9,1	2,5	11,8	2	98	
Perfil SC-3														
Au2	10YR3/2	13-41	4,5	4,0	-0,5	0,3	0,11	0,4	7,2	15,4	23,0	2	95	
Bt2?	9YR4/5	120-156	4,6	3,9	-0,7	0,1	0,04	0,1	4,0	4,3	8,4	2	95	
C	7,5YR5/2	240-265 ⁺	5,2	4,0	-1,2	0,1	0,05	0,2	6,7	4,3	11,2	2	97	
Perfil SC-4														
Au2	6YR3/2	15-32	5,1	4,0	-1,0	6,4	0,10	6,5	1,9	15,5	23,9	27	23	
Bw2	3,5YR3/5	106-146	4,8	4,0	-0,8	0,7	0,02	0,1	1,0	4,4	5,5	2	91	
Perfil SC-5														
AB	10YR3/1	15-13	4,9	4,0	-0,9	0,3	0,07	0,4	3,8	8,1	12,3	3	90	
Bt2?	10YR4/4	100-135	5,4	4,2	-1,2	0,1	0,02	0,1	1,0	4,4	5,5	2	91	
C	7,5YR4/6	220-250 ⁺	5,1	4,1	-1,0	0,1	0,03	0,1	4,2	3,4	7,7	3	95	

tos mais dispersos e que se desviam, revelando-se bem acima de 4,5 meq/g de C, tornando a estimativa da capacidade de troca menos confiável.

Os valores das relações moleculares K_i e K_r são relativamente baixos, indicando tratar-se de solos bastante intemperizados - Quadro 3. É de esperar, assim, a participação expressiva de argilomineral do tipo 1:1 (caulinita). Entretanto, a constatação de vermiculita aluminizada em quantidades aparentemente elevadas nesses solos (v. mineralogia da fração argila) sugere que a presença de polímeros de alumínio nas entrecamadas desse argilomineral tende a baixar o K_i . Os teores de

Fe_2O_3 são bastante variáveis, refletindo, de uma parte, a variação expressiva do material de origem, também corroborada pelo teor de TiO_2 , e, de outra, maior remoção de ferro pela drenagem mais restrita dos solos SC-1 e SC-2, por terem regolito mais raso, documentado pelas freqüentes minações de água.

Testes para verificação do caráter ándico

Os teores de alumínio "amorfo", determinados tanto pelo oxalato como pelo hidróxido de potássio, são baixos para os solos em estudo, em comparação com os derivados de cinzas vulcânicas do Chile - Quadro 4.

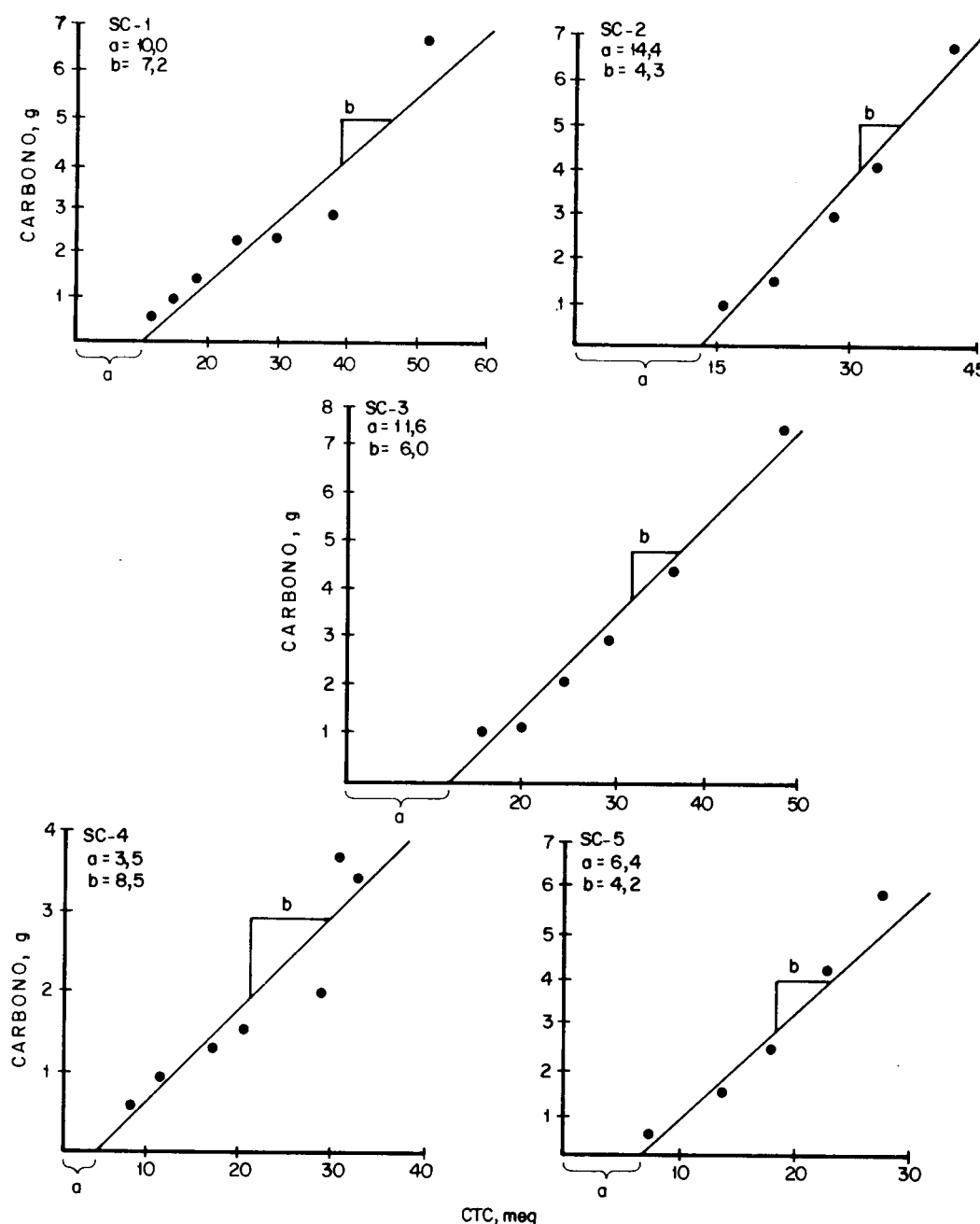


Figura 2. Estimativa da capacidade de troca de fração argila dos solos pelo método gráfico (Bennema, 1966) com teor de carbono e capacidade de troca corrigidos para 100g de argila (a = capacidade de troca por 100g de argila e b = capacidade de troca por grama de carbono orgânico).

Quadro 2. Características físicas de horizontes selecionados dos solos

Solos	Horizonte	Profundidade	Fração (mm)				Argila disponível em água	Grau de flocculação	Densidade do solo
			Areia grossa (2,0-0,2)	Areia fina (0,2-0,05)	Silte (0,05-0,002)	Argila (0,002)			
cm			%						g. cm ⁻³
Perfil SC-1									
CB	Au2	18-38	3	2	29	66	41	38	—
	(B2)	111-138	3	3	25	69	0	100	—
	C	164-185 ⁺	15	7	54	24	0	100	—
Perfil SC-2									
CB	Au2	18-47	2	3	24	71	55	22	0,84
	(B1)	101-132	2	4	24	70	0	100	1,11
	C	149-169 ⁺	11	17	32	40	0	100	—
Perfil SC-3									
TB	Au2	13-41	4	2	27	67	50	34	0,81
	Bt2?	120-156	5	5	30	60	41	32	1,26
	Bt3?	156-180	5	5	30	60	4	93	—
Perfil SC-4									
LB	Au2	15-32	2	1	20	77	45	42	0,92
	Bw2	106-146	1	1	15	83	0	100	0,95
	Bw3	146-210 ⁺	2	1	15	82	0	100	1,05
Perfil SC-5									
TB	AB	15-31	5	8	21	66	57	14	1,00
	Bt2?	100-135	3	6	25	66	0	100	1,22
	C	220-250 ⁺	1	6	50	43	0	100	1,16

Quadro 3. Dados do ataque sulfúrico, relações Ki, Kr e Al₂O₃/Fe₂O₃ da TFSA do horizonte B dos solos

Solos	Horizonte	Profundidade	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Ki	Kr	Al ₂ O ₃
									Fe ₂ O ₃
		cm	%						
SC-1	(B2)	111-138	23,6	23,6	11,7	2,87	1,69	1,28	3,19
SC-2	(B1)	101-132	27,1	21,7	10,1	2,76	2,11	1,63	1,40
SC-3	Bt2?	120-156	25,9	23,1	13,9	3,73	1,91	1,38	2,61
SC-4	Bw2	106-146	25,8	22,5	20,3	3,98	1,95	1,24	1,74
SC-5	Bt2?	100-135	24,6	20,4	19,0	6,63	2,05	1,29	1,68

Quadro 4. Resultados de alumínio "amorfo", "material amorfo" por perda de peso e fósforo retido, do horizonte B dos solos

Solos	Al (fração 2mm)		Material amorfo por perda de peso (fração 0,149 mm)	P-retido (fração 2mm)	pH em NaF (fração 0,149mm) tempo de contato (minuto)	
	Oxalato	KOH			2	60
	%					
SC-1	0,56	1,34	4,29	59,50	10,10	10,82
SC-2	0,46	0,87	4,16	54,50	9,87	10,47
SC-3	0,52	1,14	2,59	50,50	10,03	10,51
SC-4	0,40	0,69	3,56	47,50	9,86	10,44
SC-5	0,35	0,72	2,93	50,00	9,85	10,46
Ch-7 ⁽¹⁾	6,90	4,07	42,50	99,50	11,31	11,97
Ch-9 ⁽¹⁾	8,14	4,18	44,43	99,00	11,39	12,02

⁽¹⁾ Material coletado e cedido por Marcelo Nunes Camargo, pesquisador do SNLCS – EMBRAPA, Rio de Janeiro (RJ), por ocasião do "Sixth International Soil Classification Workshop", Chile e Equador, 1984.

Nenhum dos solos brasileiros estudados apresentou teores suficientes de alumínio ativo que preenchessem um dos requisitos necessários para seu enquadramento no subgrupo ândico, respectivamente 2 e 1,5%, quando extraído pelo oxalato e KOH 4M (Holgren & Kimble, 1984).

De acordo com Holgren & Kimble (1984), para valores de alumínio inferiores a 2%, tanto a extração com KOH quanto com o oxalato dão resultados praticamente iguais. Acima de 2%, os resultados por KOH são, na maioria das vezes, inferiores. Essa última tendência foi confirmada nos solos chilenos. Para os solos brasileiros em estudo, entretanto, os resultados de alumínio foram inferiores a 2%, e a extração com KOH sempre revelou teores invariavelmente maiores desse elemento. Isso sugere uma ação mais eficaz do KOH para com as formas de alumínio da fração argila desses solos, possivelmente aquelas presentes nas entrecamadas de vermiculita ou, ainda, da gibbsita (solos SC-1, SC-2 e SC-5). Valores mais baixos que 2% de alumínio obtidos tanto pelo oxalato como pelo KOH ainda permitiriam enquadramento dos solos em estudo no subgrupo ândico. Neste caso, entretanto, é exigido que a fração arenosa corresponda, no mínimo, a 30% da fração terra fina e ainda contenha mais de 30%, por peso, de vidro vulcânico. Nenhuma dessas condições foi satisfeita - Quadro 5.

Os valores de pH em NaF dos solos em estudo foram inferiores em torno de uma unidade àqueles encontrados para solos ândicos chilenos - Quadro 4. Por outro lado, foram superiores a 9,4, valor tido como indicativo de quantidades relevantes de alofana, fazendo, inclusive, parte da definição do complexo de troca dominado por material amorfo (Estados Unidos, 1975). Isso indica a não-especificidade desse teste para a alofana, uma vez que nos solos brasileiros em apreço esse argilo-mineral, se ocorre no horizonte B, o faz em quantidades diminutas, conforme se pode inferir pelos baixos teores de alumínio "amorfo" revelados pelo oxalato e/ou KOH, dados de DTA e raios X da fração argila, além da adsorção de fosfato. Parece lógico, assim, atribuir ao alumínio das entrecamadas de vermiculita, e, em alguns casos, aquele da gibbsita, aos valores relativamente altos de pH em NaF. Isso vem concordar com a afirmativa de Wada & Harward (1974), de que o fluoreto reagirá com qualquer fonte de alumínio e não especificamente com aquele da alofana.

Os resultados obtidos para fósforo retido - Quadro 4 - segundo o método empregado na caracterização de "Andisols", foram significativamente inferiores aos encontrados para solos chilenos e muito aquém do valor requerido para seu enquadramento no subgrupo ândico (85%). A mesma tendência foi observada para "material amorfo" obtido por perda de peso, onde os valores en-

Quadro 5. Caracterização mineralógica da fração areia de horizontes selecionados dos solos

Solos	Horizonte	Profundidade	Areia grossa (2,0-0,2mm)						Areia fina (0,2-0,5mm)					
			rFe	Qz	Mt	Mi	Si	Dt	rFe	Qz	Mt	Mi	Si	Dt
cm			%											
Perfil SC-1														
CB	Au2	18-38	35	45	20	tr	tr	tr	20	80	—	tr	tr	—
	(B) ₂	111-138	45	55	—	tr	—	—	30	70	—	tr	—	—
	C	164-185 ⁺	78	2	20	—	tr	—	55	40	5	tr	—	—
Perfil SC-2														
CB	Au2	18-47	20	78	2	—	—	tr	30	70	tr	—	—	—
	(B) ₁	101-132	30	69	1	tr	—	—	35	65	tr	tr	—	—
	C	149-165 ⁺	98	2	tr	—	—	—	—	100	tr	tr	—	—
Perfil SC-3														
TB	Au2	13-41	60	40	—	—	—	—	60	—	40	—	—	tr
	Bt2?	120-156	70	30	—	—	—	—	80	—	20	—	—	—
	C	240-265 ⁺	70	30	—	—	—	—	99	—	01	—	—	—
Perfil SC-4														
LB	Au2	15-32	—	40	60	tr	tr	tr	—	60	40	tr	—	tr
	Bw2	106-146	—	60	40	—	tr	—	—	60	40	—	—	tr
Perfil SC-5														
TB	AB	15-31	20	80	—	—	—	tr	8	92	tr	tr	—	tr
	Bt2?	100-135	15	85	—	—	—	—	30	70	—	tr	—	tr
	C	220-250 ⁺	10	88	—	—	2	—	1	99	—	—	—	tr

Abreviaturas: rFe: nódulos argilo-ferruginosos; Qz: quartzo; Mt: magnetita; Mi: mica; Si: fragmentos de mineral de sílica; Dt: detritos; tr: traços. Observação: a ilmenita foi descrita em associação com a magnetita.

contrados sugerem pequena contribuição desse material nos solos brasileiros em estudo - Quadro 4.

Mineralogia da fração argila

Apesar da diferença relativa de material de origem, inferida pelos resultados de Fe_2O_3 e TiO_2 do ataque sulfúrico (Quadro 3), a mineralogia da fração argila dos solos mostrou-se bastante uniforme, sendo constituída basicamente de caulinita, vermiculita com Al nas entrecamadas, goethita, gibbsita e hematita (Figuras 3 e 8).

Tendo em vista a ocorrência pouco expressiva de mica em rochas basálticas, é de esperar que a maioria dos argilo-minerais desses solos tenha origem a partir da alteração de feldspatos. Já os óxidos de ferro originaram-se principalmente de piroxênios, uma vez que, nos basaltos da formação Serra Geral, a olivina não parece ser mineral de expressão.

A pequena ocorrência de gibbsita e a presença de argilo-minerais 2:1 cloritizados em quantidades relativamente elevadas, sugerem uma dessilicatização parcial dos solos em questão (Quadro 6). Esse fato pode estar ligado à deficiência de drenagem em condições pretéritas, ou até mesmo atuais, uma vez que, com exceção do perfil SC-4 (Latossolo Bruno), todos os outros evidenciaram, no campo, certa restrição à drenagem, mostrando, não raramente, na altura do horizonte BC, minações tênues de água, caracterizando um ambiente bastante hidromórfico. É possível que a massividade da rocha seja a causa da resistência à intemperização, apresentando-se os solos ainda brunados e não localmente gleizados, possivelmente pela riqueza de ferro no sistema. Picos mais evidentes de gibbsita (0,484nm - Figura 3) foram verificados nos perfis SC-1 e SC-3. Sua quantificação pelo DTA revelou baixos valores, 9 e 5% respectivamente (Quadro 6). Isso, mais uma vez, sugere ser a restrição à passagem livre da água, fator impeditivo da formação desse constituinte nos solos em estudo. Nessas condições de percolação lenta de água, há um aumento gradual da concentração de sílica, a qual pode combinar com alumínio para formar caulinita.

Outro fator inibidor da maior expressão da gibbsita nesses solos pode ser atribuído ao efeito antigibbsítico de argilo-minerais 2:1 com alumínio nas entrecamadas (Jackson, 1963), ou seja, a fixação desse íon nas

entrecamadas desses argilo-minerais tende a inibir a formação do $\text{Al}(\text{OH})_3$ livre.

A presença de gibbsita em meio relativamente rico em sílica (Figura 3), entretanto, pode ser explicada por equilíbrios locais do sistema de intemperização, por exemplo, microlocais onde houve maior remoção de sílica, ou pelo recobrimento, também local, de sílica por óxidos de ferro, ou ainda, a partir da alteração direta de feldspatos, como sugerem Pötter (1977) e Rodrigues (1984).

Em todos os perfis, constatou-se a ocorrência de pico bem expresso com reflexão basal (002) a 1,4 nm (Figuras 3, 4 e 5). Entretanto, saturando as amostras com magnésio e efetuando-se a glicolação, não se observou expansão do pico, o que descarta a possibilidade de vir a ser esmectita - Figura 4.

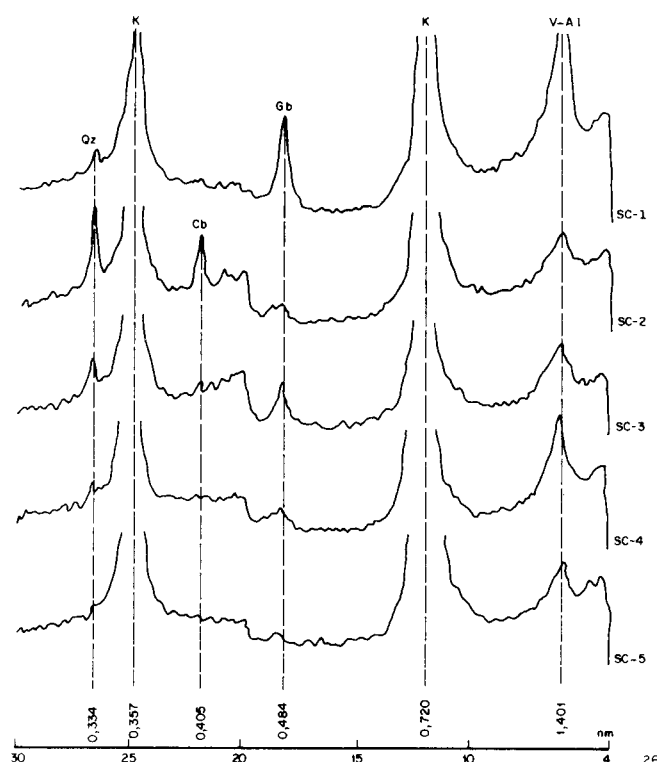


Figura 3. Difratogramas de raios X da fração argila de materiais do horizonte B dos solos após desferrificação com DCB (lâminas orientadas) (K = caulinita; V-Al = vermiculita interlamelar; Gb = gibbsita; Cb = cristobalita; Qz = quartzo).

Quadro 6. Resultados quantitativos dos principais constituintes mineralógicos da fração argila do horizonte B dos solos

Solos	Caulinita ⁽¹⁾	Gibbsita ⁽¹⁾	Goethita ⁽²⁾	Hematita ⁽²⁾	Vermiculita aluminizada ⁽³⁾
	%				
SC-1	31	9	15	—	39
SC-2	37	1	11	—	46
SC-3	38	5	14	—	39
SC-4	23	—	14	5	58
SC-5	35	—	19	—	46

(¹) Resultados obtidos por DTA. (²) Obtidos por alocação. (³) Obtido por diferença.

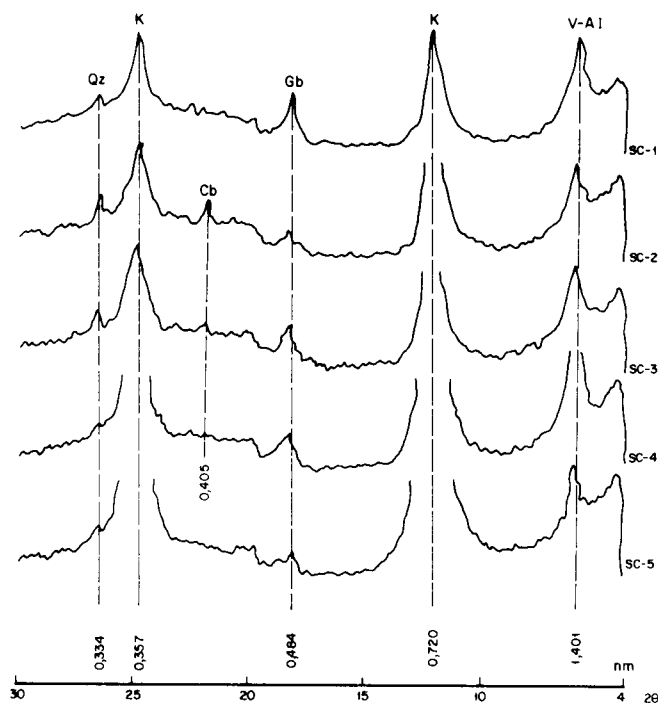


Figura 4. Diffractogramas de raios X na fração argila desferrificada com DCB e saturada com magnésio e glicolada (Horizonte B - lâminas orientadas) (K = caulinita; V-Al = vermiculita interlamelar; Gb = gibbsita; Cb = cristobalita; Qz = quartzo).

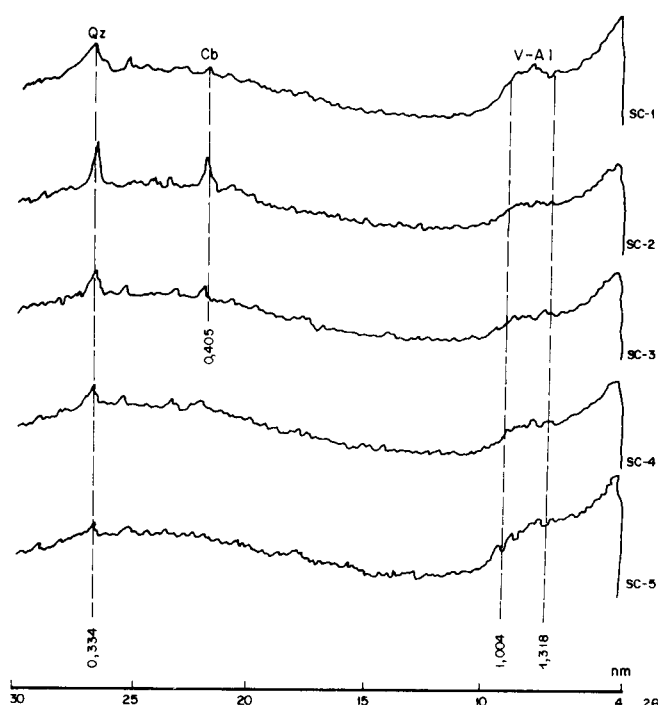


Figura 6. Diffractogramas de raios X da fração argila desferrificada com DCB, saturada com potássio e aquecida a 500°C (Horizonte B - lâminas orientadas) (V-Al = vermiculita interlamelar; Cb = cristobalita; Qz = quartzo).

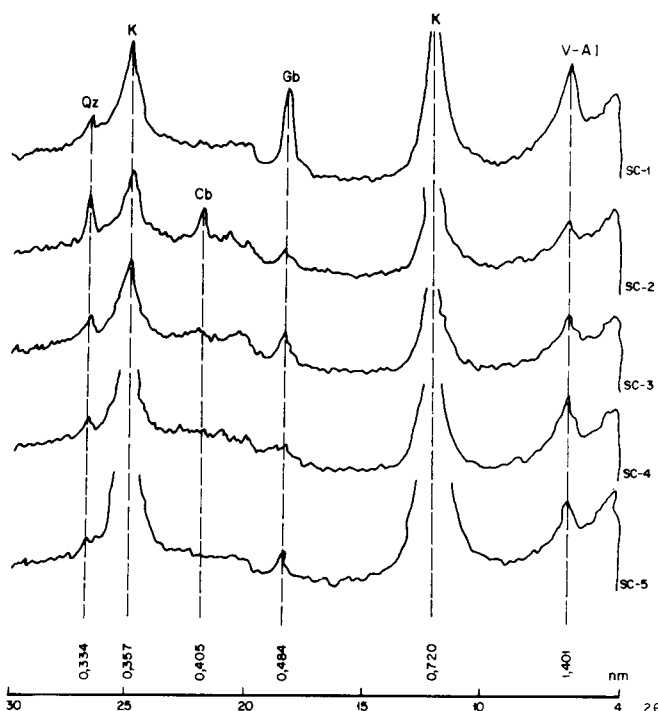


Figura 5. Diffractogramas de raios X da fração argila desferrificada com DCB e saturada com potássio à temperatura ambiente (Horizonte B - lâminas orientadas) (K = caulinita; V-Al = vermiculita interlamelar; Gb = gibbsita; Cb = cristobalita; Qz = quartzo).

Amostras saturadas com potássio à temperatura ambiente (Figura 5) não induziram a alteração desse pico, porém com aquecimento a 500°C (Figura 6), observou-se seu desaparecimento e o surgimento de picos difusos de 1,31 a 1,00 nm, não havendo, pois, colapsado inteiramente a 1,00 nm como seria de esperar se se tratasse de vermiculita verdadeira. Esse comportamento sugere a existência de cadeia ou ilhas de cátions entre as lamelas, provavelmente alumínio, que impedem colapso a 1,00 nm.

Objetivando melhor caracterização desse argilo-mineral, procedeu-se (apenas no perfil SC-1) ao tratamento visando à remoção do alumínio das entrecamadas, de acordo com o método de Dixon & Jackson (1962). Mais uma vez, não se observou alteração do pico 1,4 nm após saturação com magnésio ou mesmo com potássio à temperatura ambiente (Figura 7). Amostras saturadas com potássio e aquecidas a 100°C mostraram uma tendência de colapso a 1,31 nm. Aumentando a temperatura para 200, 300 e 500°C, observa-se uma resolução com componentes colapsáveis ou não entre 1,31 e 1,00 nm, mas nunca colapso completo a 1,00 nm (Figura 7). Isso sugere forte retenção de polímeros entre as lamelas, dificultando a ação do extrator. O fato de as entrecamadas resistirem à remoção indica que há considerável substituição de Al no lugar de Si nos tetraedros (Bailey, 1975). Isto é, trata-se de uma vermiculita com carga elevada, mas impedida de fixar muito K^+ ou NH_4^+ pela presença das ilhas de Al. Além disso, é bem provável que possa ter ocorrido uma reprecipitação do alumínio nessa

condições de extração, o que impediria maior parte de sua remoção por quelatação, conforme mencionado por Dixon & Jackson (1962).

Tendo em vista as quantidades expressivas de vermiculita aluminizada (Quadro 6), é de esperar sua efetiva participação em fenômenos físico-químicos importantes nesses solos: baixa CTC em função do bloqueio dos sítios de troca pelo alumínio, adsorção de fosfato, reação ao fluoreto e fendilhamento pronunciado em função de fenômenos de expansão e contração. Isso leva a questionar se muitas das características que normalmente se pensa estarem ligadas a componentes "amorfos", inclusive o comportamento tixotrópico desses solos, não seriam devidas a esse argilo-mineral. Essa posição, entretanto, não é compartilhada por outros autores: Palmieri (1986) encontrou correlações significativas e diretas entre a área específica de minerais caulínicos (caulinita e 0,7 nm haloisita) e o COLE (coeficiente de extensibilidade linear), portanto, com o fendilhamento.

Óxidos de ferro

Pelos difractogramas da figura 8, observa-se que a goethita foi o óxido de ferro comum nos solos estudados, evidenciada pelas reflexões a 0,414 e 0,245 nm e coadunantes com a coloração brunada neles dominante. A dominância de goethita pode ser, nesse

caso, explicada pelas condições favoráveis à sua formação: umidade elevada em função da boa distribuição das chuvas, pequena evapotranspiração, baixas temperaturas, teores elevados de matéria orgânica, meio ácido e restrição de drenagem.

A expressão relativa dos picos 0,269 nm, 0,414 nm e 0,252 nm no perfil SC-4 indica presença de hematita e maghemita. Há, nesse solo, uma tendência ao avermelhamento em profundidade (Quadro 1), pelo efeito pigmentante da hematita em relação à goethita. Esse solo apresenta uma drenagem interna mais acentuada que os demais, fato decisivo na maior manifestação de hematita. Esta característica bicrômica dos latossolos brunos, ou seja, brunado nos horizontes B superiores em função do efeito goethizante da matéria orgânica (Schwertmann, 1971) e avermelhado no horizonte B transicional para o C, parece ser um critério promissor para um maior refinamento taxonômico desses solos.

O avermelhamento em profundidade no perfil SC-4 poderia estar ligado ao seu desenvolvimento mais intenso em condições paleoclimáticas mais quentes e secas. Sugere-se aqui, entretanto, como hipótese alternativa, a idéia de que há no perfil duas zonas de goethização mais intensa (efeito anti-hematítico): próximo à rocha cristalina fresca, por efeito de deficiência de drenagem, e próximo à superfície, por efeito da matéria orgânica. Nos regolitos menos espessos, essas duas zonas se encontram e o perfil não apresenta a zona da hematita.

Objetivando analisar o comportamento de formas de ferro mais ou menos ativas nos solos em questão, foram efetuadas seis extrações sucessivas tanto com

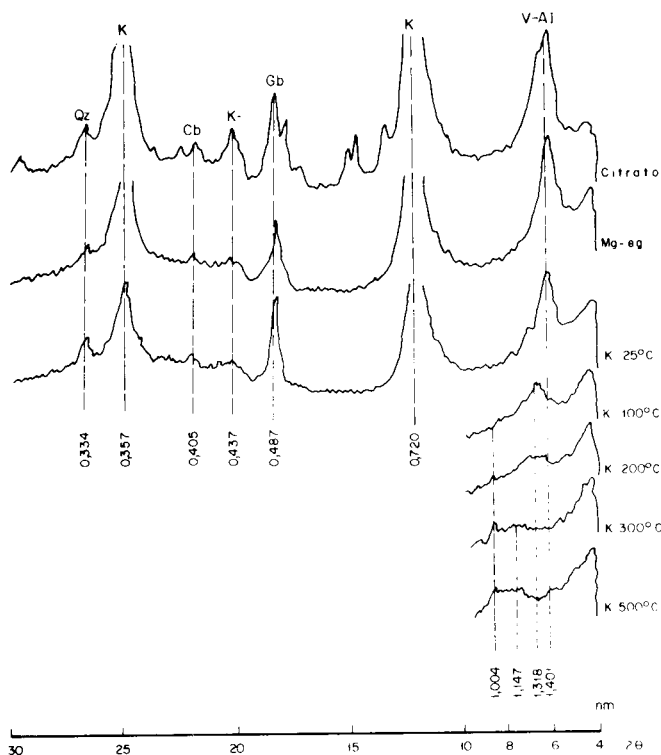


Figura 7. Difractogramas de raios X da fração argila desferificada com DCB e submetida à extração com citrato de sódio para remoção do material interlamelar, saturada com magnésio e glicolada, com potássio e aquecida (Perfil SC-1, horizonte B - lâminas orientadas) (K = caulinita; V-Al = vermiculita interlamelar; Gb = gibbsita; Cb = cristobalita; Qz = quartzo).

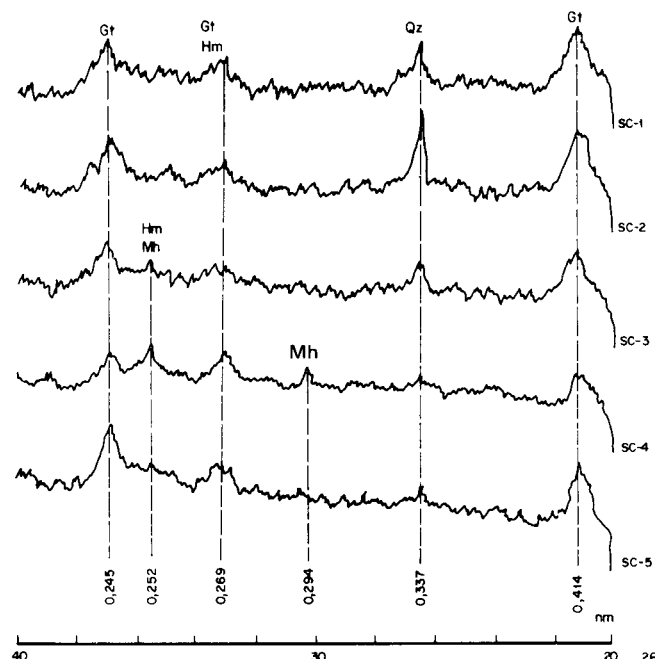


Figura 8. Difractogramas de raios X da fração argila de materiais do horizonte B dos solos após concentração dos óxidos de ferro com NaOH 5M (lâminas em pó) (Gt = goethita; Hm = hematita; Mh = maghemita; Qz = quartzo).

ditionito como com oxalato (Figura 9). Observa-se, pelo aspecto das curvas obtidas, grande similaridade dos solos no que diz respeito à atividade das formas de ferro. Duas extrações com ditionito foram praticamente suficientes para extrair quase todo o ferro livre na fração argila. A partir da segunda extração a curva tende ao paralelismo com o eixo das abscissas, indicando que as diminutas quantidades extraídas advêm provavelmente de ferro estrutural. O comportamento das curvas para oxalato, apesar de totalmente diferentes em relação às aquelas, confirmam a similaridade dos solos quanto à atividade dos óxidos de ferro. O oxalato, entretanto, continua extraindo formas de ferro de extração para extração, sem, no entanto, mostrar populações diferentes até a sexta extração.

A razão Feo/Fed, proposta como indicativa do grau de cristalinidade dos óxidos de ferro nos solos, evidencia, pelos seus valores mais elevados ($>0,06$), formas menos cristalinas nos horizontes B dos perfis SC-2 e SC-3 e mais cristalinas para aquelas dos perfis SC-1, SC-4 e SC-5 (Quadro 7).

Observou-se uma tendência geral de valores maiores da relação Feo/Fed no horizonte A que no B (Quadro 7), evidenciando o efeito da matéria orgânica na inibição da cristalinidade dos óxidos de ferro, como sugerem Schwertmann et al. (1968). No horizonte C do perfil SC-3, essa relação é também elevada, o que, de acordo com Blume & Schwertmann (1969), pode ser devido à alta taxa de liberação de ferro de silicatos, ou, ainda, à migração de matéria orgânica pelas fendas do solo que retardaria a cristalização dos compostos de ferro.

CONCLUSÕES

1. Os resultados obtidos para adsorção de fosfato e alumínio "amorfo" através do método indicado para a ordem "Andisols", além da não-constatação de vidro vulcânico na fração grosseira, não permitiram en-

Quadro 7. Teores de ferro de seis extrações sucessivas com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (Fed) e oxalato de amônio (Feo) na fração argila de horizontes selecionados dos solos

Solo	Horizonte	Feo	Fed	Feo/Fed ⁽¹⁾
%				
SC-1	Au2	0,76	6,72	0,14
	(B) ₂	0,84	7,04	0,04
	C	0,93	5,73	0,08
SC-2	(B) ₁	1,12	5,14	0,10
SC-3	Au2	0,99	6,91	0,12
	Bt2?	1,15	6,64	0,08
	C	3,87	7,53	0,51
SC-4	BW ₃	1,54	11,54	0,06
SC-5	AB	0,56	10,16	0,04
	Bt ₂	0,59	9,63	0,02
	C	1,02	12,37	0,03

(¹) Relação da primeira extração (%/%).

quadrar nenhum dos solos brasileiros estudados no sub-grupo ândico, conforme se supunha inicialmente.

2. Foi expressiva a diferença de resultados de pH em NaF, adsorção de fosfato e alumínio amorfo por perda de peso entre os solos brasileiros selecionados para este trabalho e os chilenos desenvolvidos a partir de cinzas vulcânicas (incluídos para efeitos de comparação).

3. A baixa CTC dos solos estudados encontra-se condizente com sua mineralogia; neste particular, a participação do alumínio presente entre as camadas da vermiculita parece desempenhar importante papel no bloqueio dos sítios de troca e, conseqüentemente, na redução da CTC.

4. A vermiculita com alumínio nas entrecamadas, pela sua expressividade, além da bicromia do perfil e profundidade do solum, constituem critérios promiss-

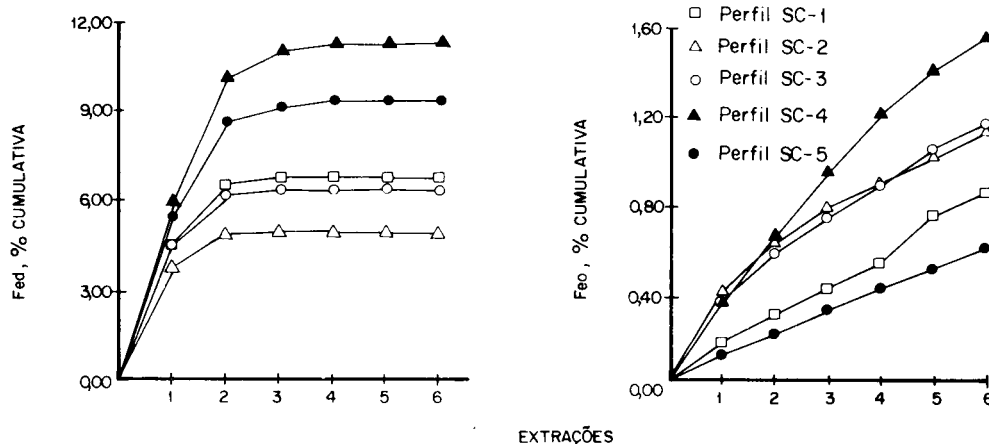


Figura 9. Porcentagens cumulativas de ferro referentes a seis extrações sucessivas com ditionito (d) e oxalato (o) na fração argila do horizonte B dos solos.

sores no maior refinamento taxonômico dos solos brunos basálticos do domínio climático subtropical.

5. A coloração brunada dos solos estudados foi atribuída à ampla dominância de goethita em relação à hematita da fração argila. Apenas o perfil SC-4 (Latosolo Bruno) evidenciou cores mais avermelhadas em profundidade, reflexo da contribuição da hematita, favorecida, entre outros aspectos, pela melhor drenagem interna desse solo.

AGRADECIMENTO

Ao Professor Nestor Kämpf da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela sugestões e ao Dr. Marcelo Nunes Camargo do SNLCS/EMBRAPA, pelo apoio e cessão do material de solo chilenos.

LITERATURA CITADA

- BAILEY, S.W. Chlorites. In: GIESEKING, J.E., ed. Soil components. Inorganic components. New York, Springer-Verlag, 1975. v.2, p.191-263.
- BENNEMA, J. The calculation of CEC for 100 grams clay with correction for organic carbon, in classification of Brazilian soils. Roma, FAO, 1966. p.27-30. (EPTA, Report, 2197)
- BENNEMA, J. & CAMARGO, M.N. Segundo esboço parcial de classificação de solos brasileiros; subsídios à IV Reunião Técnica de Levantamento de Solos. Rio de Janeiro, 1964. 17p.
- BLUME, H.P. & SCHWERTMANN, U. Genetic evolution of the profile distribution of aluminum, iron and manganese oxides. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 33:438-444, 1969.
- CANADIAN SOCIETY OF SOIL SCIENCE. Manual on soil sampling and methods of analysis. Prepared by Subcommittee of Canadian Soil Survey Committee on Methods of Analysis. 2.ed. McKeague, J.A., ed. 1978. 221p.
- CARVALHO, A.P. Conceituação de Latossolo Bruno. In: EMBRAPA/Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Conceituação sumária de algumas classes de solos recém-reconhecidas nos levantamentos e estudos de correlação do SNLCS. Rio de Janeiro, 1982a. p.16-20. (Circular técnica, 1)
- CARVALHO, A.P. Conceituação de Terra Bruna Estruturada. In: EMBRAPA/Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Conceituação sumária de algumas classes de solos recém-reconhecidas nos levantamentos e estudos de correlação do SNLCS. Rio de Janeiro, 1982b. p.21-24. (Circular técnica, 1)
- DIXON, J.B. & JACKSON, M.L. Properties of intergradient chlorite-expansible layer silicates of soils. Proc. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 26:358-362, 1962.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Manual de métodos de análises de solo. Rio de Janeiro, 1979.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos e Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Reunião de classificação, correlação de solos e interpretação da aptidão agrícola, 2. Anais. Rio de Janeiro, 1983. 137p. (Série Documentos, 5)
- ESTADOS UNIDOS. Department of Agriculture. Soil Survey Staff. Soil taxonomy. A basic system of soil classification for making and interpreting soil survey. Washington, 1975. 754p. (Agriculture Handbook, 436)
- FIELDS, M. & PERROT, K.W. The nature of allophane in soils. Part 3. Rapid field and laboratory test for allophane. N.Z.J. Sci. Tech., New Zealand, 9:623-629, 1966.
- GOEDERT, W.J. Contribuição ao estudo das argilas dos solos do Rio Grande do Sul. Pesq. Agrop. Bras., Brasília, 2:245-258, 1967.
- GUALBERTO, V.; RESENDE, M. & CURI, N. Química e mineralogia de latossolos com altos teores de ferro da Amazônia e do Planalto Central. R. bras. Ci. Solo, Campinas, 11:245-252, 1987.
- HOLGREN, G.G.S. & KIMBLE, J.M. Field estimation of amorphous aluminum with 4M potassium hydroxide. Soil Sci. Soc. Am. J., 48:1378-1382, 1984.
- JACKSON, M.L. Interlayering of expansible layer silicates in soils by chemical weathering. In: BRADLEY, W.F., ed. Clays and clay minerals proceedings of the eleventh national conference on clays and minerals. Ottawa, Ontario, Canada, 1963. p.29-42.
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. Clays and Clay Miner., Clarkson, 30:401-408, 1982.
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. Relação entre óxidos de ferro e a cor dos solos caulínicos do Rio Grande do Sul. R. bras. Ci. Solo, Campinas, 7:27-31, 1983.
- KIMBLE, J.M. & NETTLETON, W.D. Analytical characterization of adepts and andisols. In: TAXONOMY and management of andisols. Proceedings of the Sixth International Soil Classification Workshop. Chile and Ecuador, Part 1-papers. Santiago, Chile, Soc. Chilena de la Ciencia del Suelo, 1985.
- KITAGAWA, Y. Determination of allophane and amorphous inorganic matter in clay fraction of soils. Soil Sci. Plant Nutr. Tokyo, Japan, 22:137-147, 1976.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxides removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: NATIONAL CONFERENCE ON CLAYS AND CLAY MINERALS, 7., Washington, D.C., 1958. Proceedings. New York, Pergamon Press, 1960. p.317-327.
- PALMIERI, F. A study of climosequence of soils derived from volcanic rock parent material in Santa Catarina and Rio Grande do Sul States, Brazil. West Lafayette, Purdue University, 1986. 256p. (Tese de Doutorado)
- PÖTTER, R.O. Mineralogia e gênese de uma seqüência de solos da região dos Campos de Cima da Serra, RS. Porto Alegre, UFRGS-Escola de Agronomia, 1977. 176p. (Tese de Mestrado)
- RESENDE, M.; BAHIA FILHO, A.F.C. & BRAGA, J.M. Mineralogia de latossolos estimada por alocação a partir do teor total de óxidos do ataque sulfúrico. R. bras. Ci. Solo, Campinas, 11:17-23, 1987.
- RODRIGUES, T.E. Caracterização e gênese de solos brunos do maciço alcalino de Poços de Caldas (MG). Piracicaba, USP-ESALQ, 1984. 255p. (Tese de Doutorado)
- SCHWERTMANN, U. Transformation of hematite to goethite in soils. Nature, London, 232:64-65, 1971.
- SCHWERTMANN, U.; FISCHER, W.R. & PAPENDORF, H. The influence of organic compounds on the formation of iron oxides. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 9. Transactions, Adelaide, 1968. p.645-655.
- SILVA, F.B.R. Os cambissolos da porção central da província estrutural da Mantiqueira e suas relações com latossolos: alteração e pedogênese. São Paulo, USP, 1985. 261p. (Tese de Doutorado)
- WADA, K. & HARWARD, M.E. Amorphous clay constituents of soils. Adv. Agron., Madison, 26:211-259, 1974.
- WHITTIG, L.D. X-Ray diffraction techniques for mineral identification and mineralogical composition. In: BLACK, C.A., ed. Methods of soil analysis. Part I. Physical and mineralogical properties, including studies of measurement and sampling. Madison, Am. Soc. Agron., 1965. p.671-698.