

Comissão 2.3 - Mineralogia do solo

RELAÇÃO ENTRE O ALUMÍNIO EXTRAÍVEL COM KCl E OXALATO DE AMÔNIO E A MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA, EM SOLOS ÁCIDOS BRASILEIROS⁽¹⁾

Gabriel Octávio de Mello Cunha⁽²⁾, Jaime Antonio de Almeida⁽³⁾ & Bethina Bastos Barboza⁽⁴⁾

RESUMO

Em solos ácidos de ambiente mais tropical com esmectitas, assim como em solos altamente tamponados de ambiente subtropical, contendo esmectita com hidroxi-Al entrecamadas (EHE) e, ou, vermiculita com hidroxi-Al entrecamadas (VHE), os teores de Al-KCl podem ser excepcionalmente altos; entretanto, em alguns casos não se manifestam efeitos fitotóxicos do elemento nas culturas. O Al “trocável” é tradicionalmente quantificado no extrato da solução de KCl 1 mol L⁻¹ (Al-KCl), mas nem sempre esse elemento provém unicamente de formas trocáveis. Este trabalho objetivou investigar relações entre o Al extraído com solução de KCl e de oxalato de amônio com a mineralogia da fração argila. A quantificação do Al nos extratos de KCl e oxalato de amônio foi feita, respectivamente, por titulação com NaOH 0,02 mol L⁻¹ padronizado e por espectrofotometria de absorção atômica. Foram utilizadas amostras de dois horizontes (A e B) de 12 perfis de solo de cinco estados brasileiros (AC, PE, BA, RS e SC), com diferentes características mineralógicas, todos com teores de Al-KCl superior a 4 cmol_c kg⁻¹ no horizonte B. Dois perfis de SC (Rancho Queimado e Curitibaanos), com níveis mais baixos de Al-KCl, foram incluídos para comparação. Os altos teores de Al-KCl evidenciaram-se relacionados com a mineralogia dos solos estudados. Nos solos ácidos com mais esmectitas, drenagem moderada ou imperfeita e oscilação do lençol freático houve evidências morfológicas, confirmadas pelas análises mineralógicas, de que no clima atual ocorre um processo de destruição de argilas, liberando Al que precipita como compostos amorfos. A alta concentração salina da solução de KCl dissolve parcialmente tais compostos, superestimando as formas trocáveis desse elemento, principalmente nos horizontes subsuperficiais. Nos solos

⁽¹⁾ Parte da Dissertação de Mestrado apresentada pelo primeiro autor à Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC. Financiada pela CAPES. Recebido para publicação em 26 de novembro de 2013 e aprovado em 18 de junho de 2014.

⁽²⁾ Doutorando em Ciência do Solo, Centro de Ciências Agroveterinárias, Universidade do Estado de Santa Catarina - CAV/ UDESC. Av. Luís de Camões, 2090. CEP 88520-000 Lages (SC). E-mail: gabriel.cunha4@gmail.com

⁽³⁾ Professor, Departamento de Solos e Recursos Naturais, CAV/UDESC. E-mail: jaime.almeida@udesc.br

⁽⁴⁾ Estudante de graduação em Engenharia Ambiental, CAV/UDESC. E-mail: bee.bz@hotmail.com

ácidos do ambiente subtropical, os teores de Al-KCl também foram altos, embora com valores mais baixos do que nos com predomínio de esmectitas. Parte do Al-KCl nesses solos parece provir da dissolução de compostos orgânicos e de Al presente em entrecamadas de argilominerais 2:1. Os resultados demonstraram que o KCl 1 mol L⁻¹ não foi adequado para estimar o Al “trocável” na maioria dos solos estudados.

Termos de indexação: esmectitas, ferrólise, alumínio "trocável", solos ácidos, polímeros de hidrox-Al.

SUMMARY: RELATIONSHIP BETWEEN THE ALUMINUM EXTRACTED BY KCL AND AMMONIUM OXALATE AND THE CLAY MINERALOGY OF BRAZILIAN ACID SOILS

In acid soils of a more tropical environment containing smectites, as well as in highly buffered subtropical soils containing Al hydroxide interlayered smectite (HIS) or vermiculite (HIV), the values of exchangeable Al, extracted by KCl solution (Al-KCl), may be exceptionally high, but not always toxic to the crops. This “exchangeable” Al does not come solely from electrostatic sites. This study aimed to evaluate the relationship between the Al extracted from the soil by KCl and ammonium oxalate solutions, and clay mineralogy. Soil samples collected in both the A and B horizons of 12 profiles coming from five Brazilian states were used, showing different soil mineralogical characteristics, with Al-KCl always higher than 4.0 cmol_c kg⁻¹ in the B horizon. Additional samples from two highly weathered soils of the State of Santa Catarina (one Hapludult from Rancho Queimado and one Hapludox from Curitiba) containing lower values of Al-KCl were also included. Al in the KCl and ammonium oxalate extracts was determined titrimetrically (with NaOH 0.02 mol L⁻¹) and by atomic absorption spectroscopy, respectively. Al extracted by KCl was closely related to the soil clay mineralogy. In the acid soils containing higher quantities of smectites, deficient drainage, and oscillation of the groundwater level, mineralogical analysis showed morphological evidence of clay destruction with subsequent release of Al that precipitates in amorphous forms. The high electrolytic concentration of the KCl solution partially dissolves such Al compounds, overestimating the values of exchangeable Al, especially in the subsurface horizons. In the more weathered acid soils of the subtropical environment, the values of Al-KCl were also high, but lower than those found in soils with smectites as the main clay mineral. Part of the Al-KCl in these soils seems to come from the dissolution of organic compounds and also from Al located in the interlayer of 2:1 clay minerals. Thus, Al extracted by KCl 1 mol L⁻¹ did not adequately estimate exchangeable Al in most of the soils studied.

Index terms: smectite, ferrolisis, “exchangeable” aluminum, acid soils, hydroxy-Al polymers.

INTRODUÇÃO

Os principais solos ácidos brasileiros são da ordem dos Latossolos e Argissolos, mas os problemas de acidez também são constatados em outras classes de solos. Os Latossolos e grande parte dos Argissolos são geralmente cauliniticos e, ou, oxídicos; em alguns Argissolos, Cambissolos e outras classes, além da caulinita, a presença de argilominerais 2:1, com ou sem polímeros de hidrox-Al entrecamadas, é muitas vezes expressiva, resultando, nos solos ácidos dessas classes, em ocorrência de teores muito altos de Al extraível com a solução de KCl 1 mol L⁻¹ (Al-KCl), tradicionalmente utilizada para quantificação do Al “trocável”. Muitos desses solos vêm sendo qualificados como Alíticos e Alumínicos no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 2006), mas a origem desse Al, assim como suas relações com eventuais

efeitos de fitotoxidez, ainda não é suficientemente esclarecida.

Em muitos solos de várias regiões brasileiras, como os da Amazônia, Nordeste e extremo sul do Brasil, com participação expressiva de esmectitas em processo de destruição no clima úmido atual, os solos são ácidos, relativamente férteis, mas apresentam quantidades muito altas de Al-KCl, a exemplo de alguns solos do Acre estudados por Almeida et al. (2010); Cambissolos e Argissolos do Amazonas, por Marques et al. (2002); e Vertissolos do Recôncavo baiano, por Ribeiro et al. (1990), onde teores de Al-KCl superando os 10 cmol_c kg⁻¹ são frequentes. Em vários casos, teores altos de Ca²⁺ e Mg²⁺, soma e saturação por bases ocorrem em conjunto com teores muito elevados de Al-KCl, sendo frequentes as situações em que os valores de pH em água são superiores a 5,5, como em solos do Acre (Embrapa, 2010) e do Rio Grande do Sul

(Almeida et al., 2000), onde não é esperada a presença de Al trocável.

Também, em vários solos ácidos subtropicais de maior altitude, com altos teores de matéria orgânica (MO) e com participação expressiva de argilominerais 2:1 com polímeros de Al entrecamadas, os teores de Al-KCl podem ser muito altos (Almeida et al., 1992; Teske, 2010; Cunha, 2013).

Em Vertissolos relativamente ácidos do Recôncavo baiano estudados por Ribeiro et al. (1990), os autores identificaram esmectitas do tipo beidelita como argilomineral dominante e atribuíram os altos teores de Al-KCl à dissolução dessas no clima úmido atual. Já nos solos da região oeste do Amazonas, Marques et al. (2002) sugeriram que os altos teores de Al provenham da dissolução dos polímeros de hidróxi-Al das entrecamadas dos argilominerais 2:1, identificados naqueles solos. Outros autores, estudando solos do Acre, propuseram participação dos compostos amorfos de Al como causa dos altos teores de Al (Gama, 1986; Amaral, 2003). Em estudo recente com vários solos ácidos do Acre, com teores excepcionalmente altos de Al, Almeida et al. (2010) também identificaram esmectitas como argilominerais dominantes na maioria dos solos, tendo sugerido que a destruição desses minerais, no clima úmido atual, seja a principal causa dos altos teores de Al-KCl, constatados, possivelmente, pela liberação de altas quantidades de Al amorfo. O mesmo comportamento foi verificado por Almeida et al. (2000) em Argissolos/Luvissolos esmectíticos ácidos da Depressão Central do Rio Grande do Sul.

Apesar dos altos teores de Al-KCl quantificados nas análises químicas, tem sido averiguado que nos solos ácidos com esmectita do Acre os sintomas de fitotoxidez por Al muitas vezes não ocorrem, ou se manifestam aquém do esperado para os valores excepcionalmente altos de Al-KCl, constatados nas análises químicas (Gama & Kiehl, 1999). De modo similar, tem sido constatado que em solos altamente tamponados do Planalto Sul brasileiro, com teores muito altos de Al-KCl, a correção da acidez com doses de calcário está muito aquém daquelas recomendadas pelos métodos tradicionais, tem resultado em produtividades satisfatórias, mesmo quando as quantidades de Al-KCl ainda se encontram em patamares elevados.

Considerando o exposto, pode estar havendo inadequada qualificação desses solos como sendo de baixo potencial agrícola, já que muitas vezes respondem pouco à calagem, levando a crer que pelo menos parte do Al extraído com KCl 1 mol L⁻¹ não esteja representando adequadamente as formas tóxicas do elemento.

Na condução deste trabalho, selecionaram-se solos ácidos de várias regiões brasileiras, com distintas propriedades químicas e mineralógicas e teores de Al, objetivando estabelecer possíveis relações entre a mineralogia da fração argila e os teores de Al constatados nos solos.

MATERIAL E MÉTODOS

Seleção dos solos

Este estudo foi realizado no Laboratório de Gênese e Mineralogia do Solo do Departamento de Solos e Recursos Naturais da Universidade do Estado de Santa Catarina, em Lages, SC, com amostras de solos de cinco estados brasileiros, com dois horizontes cada (A e B), sendo esses dos Estados do Acre (perfis AC4, AC6, AC9 e AC11), Bahia (BA), Pernambuco (PE), Santa Catarina (Bom Retiro-SCBR e São Joaquim perfil 8-SC8SJ) e Rio Grande do Sul (Formigueiro-RS11 e Rosário do Sul-RSRS). Dois perfis de Santa Catarina (Rancho Queimado-SCRQ e Curitibaanos-SCCB), com teores mais baixos de Al-KCl e mineralogia predominantemente caulínica, foram usados para comparação.

As amostras de solo foram coletadas em locais onde já haviam sido previamente descritos perfis de solo, cujos resultados foram publicados em trabalhos de pesquisa e dissertações, sendo sua classificação de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 2006) e respectivas fontes de referência, indicadas no quadro 1. Um resumo dos principais atributos físicos e químicos obtidos desses trabalhos originais encontram-se no quadro 2.

Análises físicas e químicas

As amostras de solo, provenientes dos mesmos locais e horizontes onde foram coletadas as amostras dos trabalhos originais, foram secas em estufa a 60 °C por 24 h, destorroadas, moídas e peneiradas, restando-se a fração com diâmetro inferior a 2 mm (TFSA) para as análises.

A determinação do pH em água e em solução de KCl 1 mol L⁻¹ foi feita por potenciometria, em suspensão solo: líquido 1:1.

Para a determinação do Al “trocável”, os extratos de KCl 1 mol L⁻¹ foram obtidos segundo Embrapa (1997), pesando-se 4 g de TFSA em tubos de polietileno (falcon) de 50 mL e adicionando-se 40 mL de solução de KCl 1 mol L⁻¹. As amostras foram agitadas horizontalmente a 120 rpm por 30 min, com medida do pH do extrato após agitação (relação 1:10), e em seguida centrifugadas a 2.000 rpm por 10 min.

Para cada amostra, também foram feitas seis extrações sucessivas com a mesma solução de KCl 1 mol L⁻¹. O método usado foi semelhante ao descrito anteriormente, diferenciando-se apenas pela retirada do extrato a cada adição do KCl, em que foram quantificados os teores de Al. Somente alguns resultados dessas análises serão discutidos.

Uma alíquota de 20 mL do centrifugado foi utilizada para quantificação do Al por titulometria com solução de NaOH 0,02 mol L⁻¹ padronizado com biftalato ácido de potássio 0,1 mol L⁻¹, utilizando como indicador a fenolftaleína. Todas as análises químicas foram realizadas com três repetições.

Quadro 1. Classificação dos solos e as fontes de referência dos solos estudados

Solo ⁽¹⁾	Fonte	Horizonte	Prof. cm	Classificação do solo ⁽²⁾	Simbologia ⁽²⁾
AC4	Embrapa (2010)	Ap	0-10	Argissolo Vermelho alítico plíntico	PVal
AC4	Embrapa (2010)	Bt ₂	34-64	Argissolo Vermelho alítico plíntico	
AC6	Embrapa (2010)	Ap	0-6	Argissolo Vermelho alítico	PVal
AC6	Embrapa (2010)	Bt ₃	100-138	Argissolo Vermelho alítico	
AC9	Embrapa (2010)	Ap	0-16	Argissolo Vermelho-Amarelo alítico plíntico	PVAal
AC9	Embrapa (2010)	Bt ₂	60-102	Argissolo Vermelho-Amarelo alítico plíntico	
AC11	Embrapa (2010)	Ap	0-20	Vertissolo Háptico órtico luvisólico	VXo
AC11	Embrapa (2010)	Bv	49-77	Vertissolo Háptico órtico luvisólico	
BA	Jacomine et al. (1979)	A	0-21	Vertissolo Háptico órtico típico	VXo
BA	Jacomine et al. (1979)	B	56-116	Vertissolo Háptico órtico típico	
PE	Embrapa (2011)	Ap	0-20	Argissolo Vermelho-Amarelo alítico típico	PVAal
PE	Embrapa (2011)	Bt ₂	55-105	Argissolo Vermelho-Amarelo alítico típico	
RS11	Embrapa (2000)	A ₂	20-40	Luvissolo Háptico órtico	TXo
RS11	Embrapa (2000)	Bt _x +Bt _{gx1}	50-60	Luvissolo Háptico órtico	
RSRS	Santos et al. (2013)	A ₂	15-30	Argissolo Bruno-Acizentado alítico típico	PBACal
RSRS	Santos et al. (2013)	Bt ₃	65-80	Argissolo Bruno-Acizentado alítico típico	
SCBR	Almeida et al. (2013)	A	0-20	Cambissolo Húmico alítico típico	CHal
SCBR	Almeida et al. (2013)	B ₁	60-90	Cambissolo Húmico alítico típico	
SCCB	Almeida et al. (2003)	A ₁	0-14	Latossolo Bruno	LB
SCCB	Almeida et al. (2003)	Bw ₃	215-275 ⁺	Latossolo Bruno	
SC8SJ	Teske (2010)	A ₁	0-12	Cambissolo Háptico alítico típico	CXal
SC8SJ	Teske (2010)	Bi	54-78	Cambissolo Háptico alítico típico	
SCRQ	Paes Sobrinho (2005)	A	0-20	Argissolo Vermelho-Amarelo latossólico	PVA
SCRQ	Paes Sobrinho (2005)	Bi	100-120	Argissolo Vermelho-Amarelo latossólico	

⁽¹⁾ Acre: Perfil 4 (AC4), Perfil 6 (AC6); Perfil 11 (AC11); Bahia: BA; Pernambuco: PE; Rio Grande do Sul: Perfil 11 (RS11); Rio Grande do Sul-Rosário do Sul: RSRS; Santa Catarina-Bom Retiro: SCBR; Santa Catarina-Curitiba: SCCB; Santa Catarina-São Joaquim: Perfil 8 (SC8SJ); e Santa Catarina-Rancho Queimado: SCRQ. ⁽²⁾ De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 2006).

O Al foi extraído também com solução de oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ tamponado a pH 3, segundo McKeague & Day (1966). Pesou-se 0,8 g de TFSA em tubos falcon de 50 mL, sendo adicionados 40 mL do extrator; as amostras foram agitadas a 120 rpm num período de 4 h no escuro, após o que foi medido o pH e as amostras centrifugadas a 2.000 rpm por 10 min. O Al foi quantificado por espectrofotometria de absorção atômica (EAA), usando mistura de acetileno e óxido nítrico.

Análises mineralógicas

Foram realizadas segundo os métodos recomendados pela Embrapa (1997), com as seguintes adaptações: pesaram-se 50 g de amostras de TFSA, adicionando-se 75 mL de água destilada, 5 mL de NaOH 1 mol L⁻¹ e duas esferas de acrílico. Após agitação manual, as amostras ficaram em repouso por 16 h, sendo dispersas mecanicamente em um agitador horizontal a 120 rpm por 4 h. A fração areia total foi separada por peneiramento em malha de 0,053 mm. A fração argila foi separada do silte com base na

velocidade de sedimentação de partículas segundo a Lei de Stokes, por meio do sifonamento da argila a tempos determinados. Esse procedimento foi repetido até a separação de toda a argila, utilizando-se de seis a oito retiradas do sobrenadante.

Nas amostras do horizonte B de solos do Acre (perfis AC6 e AC11) e da Bahia (BA), cuja dispersão com NaOH evidenciou-se inadequada, utilizou-se como dispersante o calgon, recomendado para solos com altos teores de Ca²⁺ e Mg²⁺ (Embrapa, 1997).

Uma parte das amostras da argila foi submetida à saturação com K⁺, com solução de KCl 1 mol L⁻¹ e outra parte foi saturada com Mg²⁺ com a solução de MgCl₂ 1 mol L⁻¹ (Fabris et al., 2009).

Após lavagem do excesso de sais, as amostras foram analisadas em lâminas de argila orientada, utilizando-se as seguintes condições e tratamentos: as saturadas com Mg foram lidas à temperatura ambiente (25 °C) e após solvatadas, com vapor de etileno glicol (Mg + EG); as saturadas com K foram lidas à temperatura ambiente (25 °C) e após aquecimento a 100, 350 e 550 °C, sempre na mesma lâmina. Os procedimentos

Quadro 2. Características físicas e químicas (originais) dos solos estudados obtidas em trabalhos de pesquisa e dissertações

Solo ⁽¹⁾	Horizonte	Prof.	Argila	CO	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	S	CTC _{pH7}
		cm	<0,02 mm	g kg ⁻¹	cmol _c kg ⁻¹				
AC4	Ap	0-10	183	11,0	0,9	0,8	0,9	1,8	5,9
AC4	Bt ₂	34-64	539	3,7	0,3 ⁽²⁾		7,9	0,3	11,7
AC6	Ap	0-6	294	18,5	1,7	2,1	2,4	4,2	12,2
AC6	Bt ₃	100-138	594	3,3	0,5	2,1	14,2	2,7	20,1
AC9	Ap	0-16	291	8,0	15,3	2,4	0,1	17,8	20,2
AC9	Bt ₂	60-102	346	2,5	1,6	7,8	12,2	9,6	24,7
AC11	Ap	0-20	540	18,8	19,0	5,1	0,5	24,3	29,7
AC11	Bv	49-77	810	5,8	15,1	5,4	16,0	20,8	42,9
BA	A	0- 21	68	22,4	15,1	10,1	0,8	26,0	36,8
BA	B	56- 116	87	4,6	13,0	10,2	12,5	24,8	45,6
PE	Ap	0-20	420	14,3	5,8	3,9	5,6	10,1	21,9
PE	Bt ₂	55-105	382	3,6	1,2	3,6	19,3	5,0	25,5
RS11	A ₂	20-40	163	11,3	5,2	1,8	1,0	7,2	12,4
RS11	Bt _x +Bt _{gx1}	50-60	373	8,6	8,0	5,3	7,2	13,7	26,1
RSRS	A ₂	15-30	124	6,4	1,62	1,67	0,35	3,49	5,02
RSRS	Bt ₃	65-80	414	5,7	12,57	8,03	8,00	21,06	29,21
SCBR	A	0-20	350	33,6	0,9 ⁽²⁾		5,5	1,00	18,8
SCBR	B _i	60-90	590	5,1	0,5 ⁽²⁾		6,4	0,6	13,0
SCCB	A ₁	0-14	720	31,2	0,76	0,70	2,90	1,66	18,56
SCCB	Bw ₃	215-275	830	5,6	0,01	0,23	1,74	0,29	7,43
SC8SJ	A ₁	0-12	570	33,0	0,7	0,6	4,58 ⁽³⁾	3,7	23,4
SC8SJ	Bi	54-78	600	5,6	0,1	0,1	6,32 ⁽³⁾	0,8	9,32
SCRQ	A	0-20	450	21,0	0,09	0,27	1,43	0,69	6,65
SCRQ	Bi	100-120	500	1,0	0,01	0,01	0,73	0,30	2,08

⁽¹⁾ Acre: Perfil 4 (AC4), Perfil 6 (AC6); Perfil 11 (AC11); Bahia: BA; Pernambuco: PE; Rio Grande do Sul: Perfil 11 (RS11); Rio Grande do Sul-Rosário do Sul: RSRS; Santa Catarina-Bom Retiro: SCBR; Santa Catarina-Curitiba: SCCB; Santa Catarina-São Joaquim: Perfil 8 (SC8SJ); e Santa Catarina-Rancho Queimado: SCRQ. ⁽²⁾ Representam a soma dos teores de Ca²⁺ e Mg²⁺.

⁽³⁾ Teores de alumínio obtidos por Cunha (2013).

metodológicos referentes aos tratamentos citados anteriormente encontram-se especificados em Calderano et al. (2009).

As análises mineralógicas por difratometria de raios-X foram realizadas em um difratômetro Philips, modelo PW 3710, dotado de tubo de cobre, ângulo de compensação $\theta/2\theta$ e monocromador de grafite, com variação angular de 3,2 a 42°2 θ . A velocidade angular foi de 0,02 °2 θ /s, em modo por passos (*step*), com tempo de leitura de 1 s por passo.

Os difratogramas foram confeccionados utilizando o programa *X Pert High Score Plus* versão 3.0. Com base no recurso *fitprofile* do *software* APD (*Automatic Powder Diffraction*), versão 1.0, foram efetuadas as medidas de Largura à Meia Altura (LMA) dos reflexos da caulinita e a medida das áreas correspondentes ao reflexo principal de cada argilomineral ou filossilicato identificado. Isso permitiu estimar, semiquantitativamente, a participação relativa de cada mineral nas amostras, por meio de uma relação percentual da área de cada mineral em relação à área

total obtida da soma das áreas individuais de todos os argilominerais e, ou, filossilicatos.

Os critérios empregados para a interpretação dos difratogramas e para a identificação dos minerais foram com base no espaçamento interplanar (*d*) e no comportamento dos reflexos de difração em razão dos tratamentos, conforme Jackson (1965), Brown & Brindley (1980), Whittig & Allardice (1986) e literatura específica indicada no texto.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Mineralogia da fração argila

Nos quatro perfis de solos do Acre estudados, houve diferenças na composição mineralógica da fração argila. Os três primeiros perfis (AC4, AC6 e AC9) são Argissolos Vermelhos e Vermelho-Amarelos alíticos, plínticos ou não plínticos. O perfil AC11 foi classificado como Vertissolo Háptico órtico luvisólico (Quadro 1),

durante as observações de campo. Todos foram descritos nos trabalhos originais como sendo de drenagem moderada ou imperfeita, indicada pela presença de plintita e mosqueados, variegados e, ou, zonas de depleção de Fe no horizonte B (Embrapa, 2010).

Filossilicatos 2:1 com pico em torno de 1,0 nm, que não sofreram modificação pelos tratamentos com Mg e Mg + etileno glicol (Mg + EG), e tampouco se modificaram nas amostras saturadas com K após aquecimento, foram identificados como ilita, ou mica da fração argila, conforme Środoń (2006). Isso não exclui a possibilidade de tratar-se de outros tipos de micas.

No perfil AC4, houve dominância da caulinita, mas a participação de filossilicatos 2:1, principalmente ilita, variou de 24 a 30 %. No perfil AC6, dominaram a ilita e as esmectitas, que juntas somaram 51 a 59 %. A caulinita nesse solo ainda foi expressiva, variando de 41 a 49 % (Quadro 3). Nos perfis AC9 e AC11, predominaram as esmectitas, variando entre 67 a 88 %. Em proporções mais baixas, seguiram-se a ilita e caulinita (Quadro 3). A composição mineralógica da fração argila desses quatro solos foi consistente com os valores de atividade da argila e com o índice Ki, calculados e determinados, respectivamente, nos horizontes originais (Embrapa, 2010; Quadro 1).

Nas amostras dos horizontes Ap e Bt, do perfil AC4, as amostras saturadas com Mg lidas à temperatura ambiente evidenciaram picos em torno de 1,45 nm, cujas camadas após solvatadas com EG tiveram apenas ligeira e irregular expansão, indicando provavelmente vermiculitas de baixa carga, que podem sofrer expansão a valores em torno de 1,55 nm (Douglas, 1989). Nesse solo, os tratamentos com K, nas temperaturas de 350 e 550 °C, promoveram colapso das camadas para valores em torno de 1,0 nm, mas manteve-se ligeira assimetria para ângulos mais baixos, indicando que parte das vermiculitas apresentou intercalação com polímeros de hidróxi-Al entrecamadas. A hipótese de tratar-se de vermiculitas é mais plausível, tendo em vista que as quantidades de ilitas são expressivas nesse solo, bem como de outros tipos de micas nas frações silte e areia, minerais que normalmente se alteram para formar vermiculitas (Douglas, 1989).

Nas amostras da argila saturadas com Mg do perfil AC6, os picos ocorreram em torno de 1,5 a 1,55 nm, os quais, com EG, expandiram para valores em torno de 1,7 nm, indicativos de esmectitas. Nesse perfil, nas amostras tratadas com K e aquecidas a 350 °C dos dois horizontes, os picos de 1,5-1,55 nm deslocaram-se para espaçamentos menores, mantendo, entretanto, dois picos bem distintos, um em torno de 1,24 nm e outro, mais intensificado do que o da ilita, em torno de 1,0 nm. Esse comportamento, que será discutido em detalhe adiante, parece indicar que parte das esmectitas é mais pura e parte apreciável delas apresenta material entrecamadas, que impede a

contração completa. O pico a 1,24 nm desaparece no tratamento a 550 °C, provavelmente pela destruição parcial dos polímeros, mas mantém assimetria para ângulos mais baixos, indicando uma contração incompleta das camadas.

Nos perfis AC9 e AC11, onde predominaram os argilominerais 2:1, os picos das amostras saturadas com Mg ocorreram em espaçamentos entre 1,57-1,59 nm, expandindo para valores em torno de 1,73 nm com EG, indicando esmectitas (Borchardt, 1989). Já nas amostras saturadas com K, o aquecimento a 350 °C contrai parte das camadas para valores em torno de 1,2 nm, com reforço expressivo do pico a 1,0 nm. Nas amostras a 550 °C, o pico a 1,2 nm desaparece, mas o pico, agora reforçado a valores em torno de 1,0 nm, mantém ainda assimetria para ângulos mais baixos. Esse comportamento é evidenciado na figura 1, para a amostra do horizonte Ap do perfil AC9, sendo similar para os demais horizontes desses dois perfis.

O comportamento observado permite interpretar que, no ambiente úmido atual desses solos do Acre, as esmectitas, e também vermiculitas, estão sendo destruídas, notadamente considerando-se que os solos apresentam drenagem imperfeita, com alternância de ciclos de oxidação e redução, que podem favorecer processos de ferrólise (Brinckmann, 1979). A destruição paulatina dos argilominerais 2:1 pode estar liberando quantidades expressivas de Al das lâminas octaédricas, os quais sofrem nucleação posterior formando polímeros amorfo, que tanto podem precipitar como unidades discretas, ou preencher, de forma parcial, o espaço entrecamadas de esmectitas e vermiculitas. A hipótese da liberação de Al das lâminas octaédricas é suportada pelas observações de Volkoff et al. (1989), os quais identificaram montmorilonitas e beidelitas como os principais minerais do grupo das esmectitas presentes em solos da Amazônia ocidental.

No perfil do Argissolo Vermelho-Amarelo alítico plintico de Pernambuco (PE), esmectitas também foram identificadas como dominantes na fração argila com quantidades relativas de caulinita mais altas do que no Vertissolo da Bahia (BA), variando de 35 a 40 % (Quadro 3). O padrão mineralógico dos argilominerais 2:1 expansíveis foi relativamente similar aos dos perfis mais esmectíticos do Acre (AC9 e AC11), mas apresentaram algumas diferenças quanto às respostas ao aquecimento, que serão discutidas para o horizonte Bt₂ do perfil PE (Figura 2).

As amostras com Mg + EG evidenciaram o predomínio de esmectitas, com muito pouca ilita (pico a 1,0 nm nas amostras de Mg), e caulinita (pico a 0,72 nm); entretanto, no aquecimento a 350 °C, observou-se que a maior parte dos picos entre 1,5 e 1,7 nm deslocou-se para valores em torno de 1,2 nm, com pequena intensificação do pico em torno de 1,0 nm, que poderiam indicar esmectitas puras com colapso mais completo das camadas. Isso parece

Quadro 3. Largura a Meia Altura (LMA) do pico a 0,72 nm e relação entre área dos picos e tipos de argilominerais nos horizontes dos solos estudados

Solo ⁽¹⁾	Horizonte	Simbologia*	Área do pico ⁽²⁾ e composição mineral						
			LMA		A1,4		A1,0		A0,72
			0,72		Mineral		Mineral		Mineral
			nm	%		%		%	
AC4	Ap	PVal	0,964	9	V	15	MI - I	76	Ct
AC4	Bt ₂		0,999	8	EHE - VHE	22	MI - I	70	Ct
AC6	Ap	PVal	0,639	19	E	40	MI - I	41	Ct
AC6	Bt ₃		0,893	14	E	37	MI - I	49	Ct - E
AC9	Ap	PVAal	0,308	87	E	6	MI - I	7	Ct - E
AC9	Bt ₂		0,770	88	E	6	MI - I	6	Ct - E
AC11	Ap	VXo	0,304	67	E	16	I	18	Ct
AC11	Bv		0,428	84	E - EHE	7	I	9	Ct
BA	A	VXo	0,351	81	E - EHE	13	I	6	Ct
BA	B		0,372	71	E - EHE	2	I	27	Ct
PE	Ap	PVAal	0,612	64	E - EHE	1	I	35	Ct
PE	Bt ₂		0,773	60	E - EHE	0	-	40	Ct
RS11	A ₂	TXo	0,090	92	E	7	I	1	Ct - E
RS11	Bt _x +Bt _{gx1}		0,123	82	E	18	I	0	-
RSRS	A ₂	PBACal	1,068	91	E	6	I	3	Ct
RSRS	Bt ₃		0,320	88	E	7	I	5	Ct
SCBR	A	CHal	0,884	29	EHE - VHE	2	MI - I	69	Ct
SCBR	B _i		0,959	47	EHE - VHE	2	MI - I	51	Ct
SCCB	A ₁	LB	-	7	EHE	0	-	93	Ct
SCCB	Bw ₃		-	6	EHE	0	-	94	Ct
SC8SJ	A	CXal	0,668	6	EHE	0	-	94	Ct
SC8SJ	Bi		0,866	4	EHE	0	-	96	Ct
SCRQ	A	PVA	0,588	4	VHE	3	MI - I	93	Ct
SCRQ	Bt		0,577	3	E	4	MI - I	93	Ct

⁽¹⁾ Acre: Perfil 4 (AC4), Perfil 6 (AC6); Perfil 11 (AC11); Bahia: BA; Pernambuco: PE; Rio Grande do Sul: Perfil 11 (RS11); Rio Grande do Sul-Rosário do Sul: RSRS; Santa Catarina-Bom Retiro: SCBR; Santa Catarina-Curitiba: SCCB; Santa Catarina-São Joaquim: Perfil 8 (SC8SJ); e Santa Catarina-Rancho Queimado: SCRQ. ⁽²⁾ Relação entre a área do pico (A) do argilomineral considerado (1,4, 1,0 ou 0,72 nm) e a soma das áreas de todos os picos desses. V: Vermiculita; EHE-VHE: Esmeclita e Vermiculita com hidroxi-Al entrecamadas; E: Esmeclita; E-EHE: Esmeclita pura e Esmeclita com hidroxi-Al entrecamadas; EHE: Esmeclita com hidroxi-Al entrecamadas; VHE: Vermiculita com hidroxi-Al entrecamadas; MI-I: Mica e, ou, Ilita; I: Ilita; Ct: caulinita; e Ct - E: Caulinita e Esmeclita.

indicar que nesse solo a maior parte das esmeclitas puras já foi destruída, havendo maior participação de esmeclitas que sofreram intercalação com polímeros de hidroxi-Al. De acordo com Karathanasis et al. (1983), após sofrerem intercalação com polímeros, as esmeclitas tornam-se termodinamicamente mais estáveis. Somente pelo aquecimento a 550 °C observa-se um colapso mais completo, mas mantendo ainda forte assimetria para ângulos mais baixos, indicativos da presença expressiva desse material. Isso poderia explicar os maiores teores de Al-KCl encontrados nesse solo. Há que se mencionar que, da mesma forma do que nos perfis do Acre, esse solo apresenta drenagem imperfeita, com mosqueados e zonas de depleção de Fe indicativas de ambiente oxidante-redutor, favorável à destruição das argilas no ambiente úmido atual.

No Vertissolo da Bahia, mesmo considerando-se o pH de 5,3, alta soma e saturação por bases, os teores de Al-KCl são bastante altos no horizonte B (Quadro 2), o que, aliado à sua drenagem imperfeita e localização num ambiente úmido (Jacomine et al., 1979), pode também estar favorecendo a destruição dos argilominerais 2:1, identificados como beidelita em estudo realizado por Ribeiro et al. (1990) num solo com característica similar.

Nas amostras desse perfil, a esmeclita foi o argilomineral dominante, secundada por ilita e caulinita; no entanto, no horizonte Bv, mesmo que ainda em quantidades menores, a proporção de caulinita foi mais alta do que no horizonte A (Quadro 3). Os tratamentos de aquecimento a 350 °C formaram praticamente um único reflexo largo em valores próximo a 1,25 nm, com muito pouca expressão de

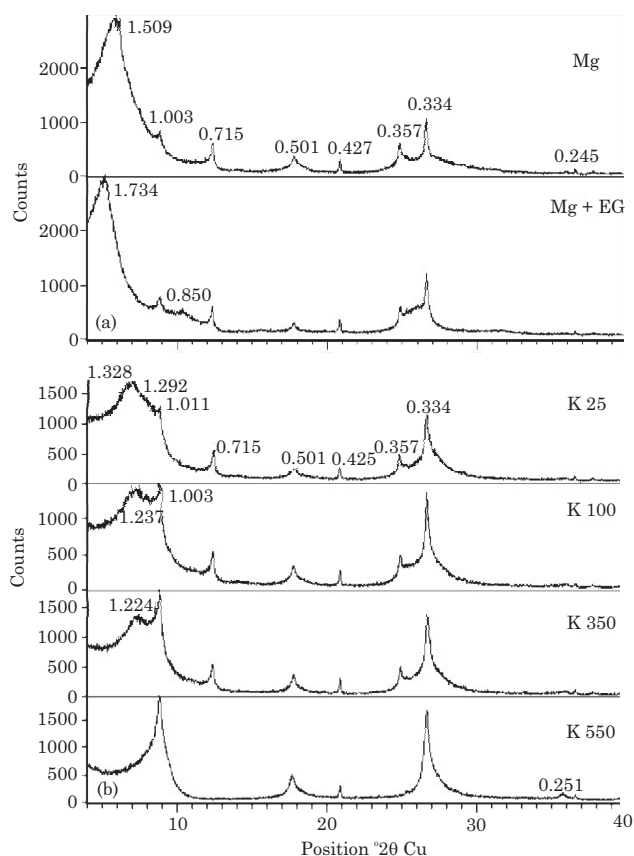


Figura 1. (a) Difratomogramas de amostras da fração argila saturadas com magnésio (Mg) e magnésio mais etileno glicol (Mg+EG); e **(b)** com potássio (K) a diferentes temperaturas: ambiente (K25), 100 °C (K100), 350 °C (K350) e 550 °C (K550) do horizonte Ap de Argissolo Vermelho-Amarelo alítico plintico do Acre (AC9). Espaçamentos d em nm.

Fonte: Cunha (2013).

reflexos em torno de 1,0 nm. O pico a 1,0 nm se intensifica pelo aquecimento a 550 °C, mas apresenta ainda forte assimetria para ângulos mais baixos (dados não mostrados). Isso parece indicar que grande parte das esmectitas originais já sofreram intercalação com polímeros de hidróxi-Al nas entrecamadas, diferentemente dos solos do Acre.

No Luvissole e Argissolo Bruno-Acinzentado do Rio Grande do Sul (RS11 e RSRS, respectivamente), localizados na Depressão Central gaúcha, de forma semelhante aos solos do Acre e da região Nordeste, os solos apresentaram deficiência de drenagem e feições morfológicas indicativas de alternâncias de processos de oxirredução (Almeida et al., 2000; Santos et al., 2013).

Nesses solos, também predominaram esmectitas, totalizando mais de 80 % dos argilominerais presentes, com quantidades baixas de illita e caulinita (Quadro 3). Considerando a similaridade do padrão dos difratogramas de raios-X e dos componentes mineralógicos nos dois perfis, fez-se uma breve

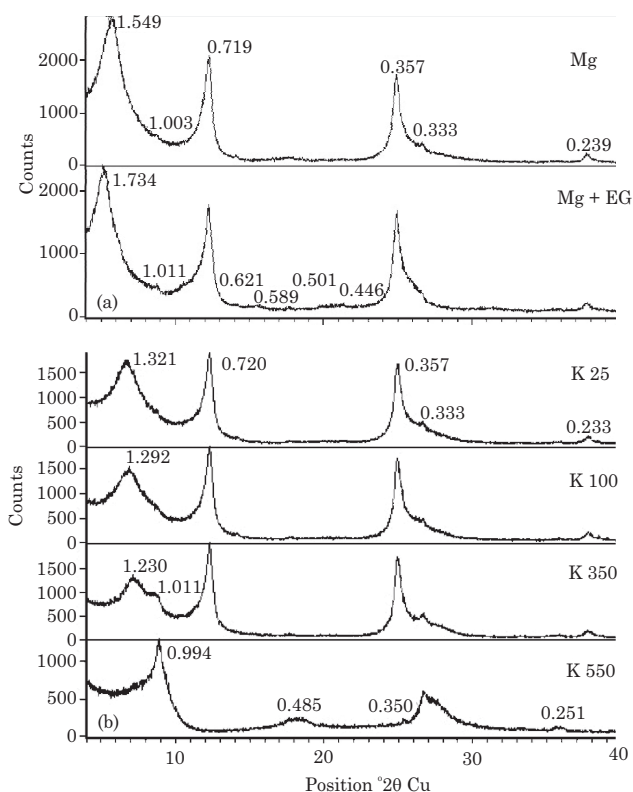


Figura 2. (a) Difratomogramas de amostras da fração argila saturadas com magnésio (Mg) e magnésio mais etileno glicol (Mg+EG); e **(b)** com potássio (K) a diferentes temperaturas: ambiente (K25), 100 °C (K100), 350 °C (K350) e 550 °C (K550) do horizonte Bt₂ de Argissolo Vermelho-Amarelo alítico típico de Pernambuco (PE). Espaçamentos d em nm.

Fonte: Cunha (2013).

discussão da mineralogia com base na amostra do horizonte Bt₃ do perfil de Rosário do Sul (Figura 3).

A confirmação da esmectita é indicada pelo deslocamento dos reflexos de 1,614 nm na amostra saturada com Mg para 1,734 nm com EG (Figura 3a), assim como pela contração paulatina das camadas pelo aquecimento. Na amostra com K aquecida a 350 °C, constatou-se a formação de dois picos, um mais largo a 1,211 nm e outro a 1,011 nm, bastante intensificado em relação à amostra K (25 °C) (Figura 3b). À semelhança dos perfis AC9 e AC11, do Acre, esse comportamento indicou, respectivamente, que uma parte das esmectitas apresentou Al nas entrecamadas, pois sofreu apenas contração parcial, e outra parte, aparentemente menor, ocorreu na forma mais pura, pois sofreu contração praticamente completa das camadas, configurando-se, portanto, a existência de duas populações de esmectita. A interpretação desse padrão mineralógico é semelhante à feita para os perfis do Acre, ou seja, no ambiente úmido e com lençol freático suspenso oscilante; a alternância de condições oxidantes-redutoras parece estar promovendo a

destruição das argilas, liberando Al das lâminas octaédricas, o qual é parcialmente imobilizado nas entrecamadas de parte das esmectitas.

Portanto, em todos os perfis de solos com predomínio de esmectitas que apresentaram alternância de condições oxidantes e redutoras, que resultaram em formação de mosqueados, zonas de depleção e, ou, plintita, identificaram-se esmectitas, bem como esmectitas com polímeros de hidróxi-Al entrecamadas; todos esses perfis apresentaram igualmente elevados teores de Al quantificados no extrato de KCl 1 mol L⁻¹, principalmente no horizonte B (Quadro 2). Esse comportamento aponta para as seguintes possíveis origens dos altos teores de Al durante a extração pela adição do sal de KCl 1 mol L⁻¹: dissolução de parcela dos polímeros hidróxi-Al das entrecamadas; dissolução de compostos de Al inorgânicos amorfo, precipitados como nucleações discretas ou associados aos colóides do solo; e uma conjugação dos dois efeitos.

Os demais solos com altos teores de Al-KCl estudados do Estado de Santa Catarina, bem ou

moderadamente drenados, não apresentaram evidências morfológicas que indicassem a ocorrência de processos de oxirredução. Apesar disso, principalmente nos Cambissolos Alíticos de altitude (SCBR e SC8SJ), os teores de Al no horizonte B foram altos, variando de 6,32 a 8,75 cmol_c kg⁻¹ (Quadro 4).

A mineralogia da fração argila desses dois solos foi similar, apesar de o primeiro solo ser desenvolvido de folhelhos e o segundo de rochas magmáticas extrusivas intermediárias (riodacitos), sendo composta por caulinita dominante e proporções menores de argilominerais 2:1 expansíveis, além de illita, que foi constatada no Cambissolo de Bom Retiro (SCBR), mas não teve expressão no solo de São Joaquim. O teor dos argilominerais expansíveis foi muito baixo no perfil de São Joaquim (SC8SJ) e alto no horizonte Bi do perfil de Bom Retiro (SCBR) (Quadro 3).

A mineralogia desses solos será discutida com base nos difratogramas da amostra do horizonte Bi do SCBR, indicada na figura 4. Observou-se que o pico na posição de 0,72 nm foi largo e com forte assimetria para ângulos 2θ mais baixos, sendo a primeira feição

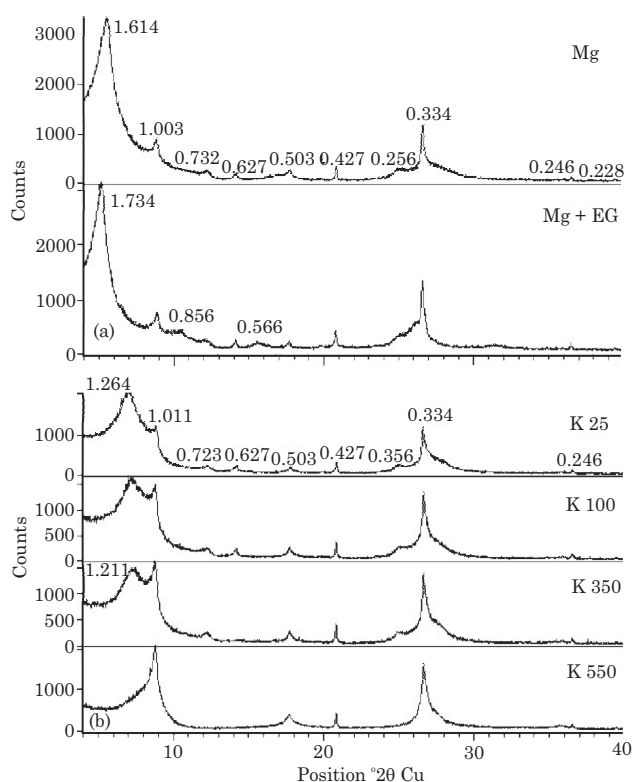


Figura 3. (a) Difratogramas de amostras da fração argila saturadas com magnésio (Mg) e magnésio mais etileno glicol (Mg+EG); e **(b)** com potássio (K) a diferentes temperaturas: ambiente (K25), 100 °C (K100), 350 °C (K350) e 550 °C (K550) do horizonte Bt₃ de Argissolo Bruno-Acizentado alítico típico do Rio Grande do Sul (RSRS). Espaçamentos d em nm.

Fonte: Cunha (2013).

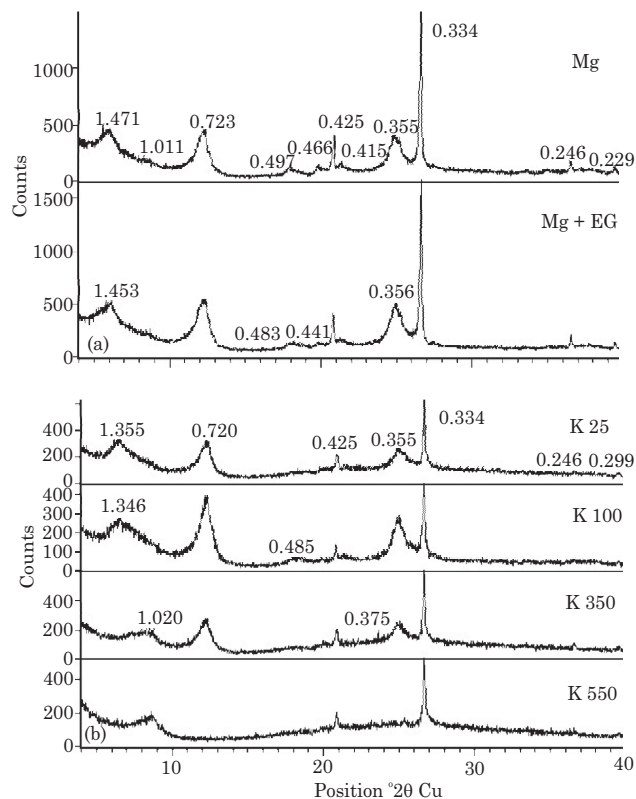


Figura 4. (a) Difratogramas de amostras da fração argila saturadas com magnésio (Mg) e magnésio mais etileno glicol (Mg+EG); e **(b)** com potássio (K) a diferentes temperaturas: ambiente (K25), 100 °C (K100), 350 °C (K350) e 550 °C (K550) do horizonte Bi de um Cambissolo Húmico alítico típico de Santa Catarina-Bom Retiro (SCBR). Espaçamentos d em nm.

Fonte: Cunha (2013).

indicativa de caulinitas muito pequena e, ou, com baixo ordenamento estrutural (Almeida et al., 1992); a assimetria é geralmente associada à presença de interestratificações de camadas 2:1 nos cristais da caulinita (Schultz et al., 1971).

Os filossilicatos com picos em torno de 1,45-1,47 nm nas amostras com Mg sofreram expansão irregular das camadas para valores em torno de 1,5 a 1,6 nm, após impregnação com EG, podendo indicar esmectitas, ou vermiculitas com baixa carga (Douglas, 1989) no caso do solo de Bom Retiro e esmectitas no caso do solo de São Joaquim, uma vez que na ausência de picos de micas nesse solo, bem como na rocha subjacente (riodacito), é pouco provável a formação de vermiculitas (Douglas, 1989). Os tratamentos de aquecimento nas amostras saturadas com K resultaram em colapso das camadas a 1,0 nm já pelo aquecimento a 350 °C, os quais se tornaram mais agudos a 550 °C, mas ainda mantendo assimetria para ângulos mais baixos. Esse comportamento indicou esmectitas ou vermiculitas, com intercalação de polímeros de hidróxi-Al entrecamadas, provavelmente em grau não muito alto, pelo menos na amostra de Bom Retiro (SCBR). Considerando a hipótese de tratar-se de vermiculitas, essas seriam de baixa carga na camada, as quais, segundo Douglas (1989), podem sofrer expansão a 1,5 nm nos tratamentos Mg+EG.

Nas amostras dos solos mais evoluídos, usadas para comparação com os demais solos (SCCB e SCRQ, Latossolo Bruno e Argissolo Vermelho-Amarelo, respectivamente), a caulinita foi dominante, com baixa participação de illita e filossilicatos expansíveis (Quadro 3). Trata-se de solos bem-drenados, com teores altos e baixos de matéria orgânica (Quadro 1), decorrentes das diferenças de altitude entre os dois solos, onde o Latossolo Bruno ocorre a 1.000 m e o Argissolo a 422 m, o que favoreceu maior acumulação de matéria orgânica no primeiro.

Entre os dois solos houve diferenças no padrão da caulinita e dos argilominerais 2:1. No Latossolo Bruno de Curitiba (SCCB), a caulinita apresentou padrão similar ao dos solos de Bom Retiro e São Joaquim, ou seja, é de pequena dimensão e baixa cristalinidade; provavelmente com pequena interestratificação de camadas 2:1 nos seus cristais, enquanto no Argissolo Vermelho-Amarelo de Rancho Queimado (SCRQ) é de boa cristalinidade e de maior tamanho, feição indicada pela menor LMA do pico a 0,72 nm em relação à do SCCB (Quadro 3). No Latossolo Bruno, os argilominerais expansíveis apresentaram forte intercalação com polímeros de hidróxi-Al entrecamadas, uma vez que nos tratamentos de aquecimento 350 e 550 °C observou-se que o pico a 1,0 nm manteve um patamar elevado em direção aos ângulos mais baixos. Trata-se provavelmente de EHE, tendo em vista outros trabalhos que têm demonstrado ser esse o argilomineral 2:1 presente em solos derivados de basalto, rocha básica em que as micas, possíveis precursores das vermiculitas, estão ausentes (Kämpf

& Curi, 2012). No Argissolo Vermelho-Amarelo, as pequenas quantidades de argilominerais expansivos não permitiram identificação adequada do grau de intercalação das camadas com polímeros de Al, mas trata-se provavelmente de VHE, já que o gnaiss do qual o solo é derivado apresentou micas como componentes abundantes. Nesses solos, as quantidades de Al-KCl foram mais baixas do que nos demais (Quadro 2).

Al nos extratos de KCl 1 mol L⁻¹ e de oxalato de amônio a pH 3

No quadro 4, são indicados os valores de pH em água e em KCl (1:1) e o pH dos extratos após o procedimento de agitação das amostras com o KCl 1 mol L⁻¹ (1:10) e com oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ (1:50).

Os valores de pH em água e em KCl na maioria das amostras tenderam a diminuir em profundidade. Todos os solos apresentaram saldo de carga líquida negativa, indicada pelos valores negativos do ΔpH, condizentes com a mineralogia da fração argila, composta por caulinita e argilominerais 2:1, com ou sem polímeros de hidróxi entrecamadas (HE), com pouca ou nenhuma gibbsita.

Houve grande diferença entre o pH em água e em solução de KCl 1 mol L⁻¹, principalmente nas amostras AC6 (Bt₃), AC9 (Bt₂), AC11 (Bv), BA (B), RS11 (Bt_x+Bt_{gx1}) e RSRS (Bt₃), que em alguns casos chegam a ser duas unidades mais baixas do que em água (Quadro 4). A alta concentração salina, aumentando a força iônica da solução, tende a incrementar a hidrólise de compostos de Al, nas suas diversas formas, resultando em aumento da concentração de íons H⁺ na solução, com consequente redução dos valores de pH. Resultados semelhantes foram obtidos por Amaral (2003), Lima et al. (2006), Almeida et al. (2010) e por Bernini et al. (2013) em solos do Acre. Entretanto, esse efeito foi menor nos solos mais cauliniticos, o que pode ser decorrente da menor carga líquida negativa desses solos, cujos argilominerais apresentam baixa carga negativa permanente.

Os valores do pH em KCl lidos na relação 1:1 não diferiram dos valores de pH do extrato após agitação com KCl 1 mol L⁻¹ para a determinação do Al, em que se utilizou uma relação solo: solução de 1:10, indicando não ter havido efeito da diluição sobre os valores do pH final (Quadro 4).

Nos extratos de solo da solução de oxalato de amônio, os valores de pH situaram-se em valores próximos a 3,0; portanto, similares ao pH da solução tampoadada, confirmando a boa efetividade do tampão utilizado.

As quantidades de Al quantificadas no extrato de KCl 1 mol L⁻¹ foram excepcionalmente altas nos solos com predominância e, ou, proporções elevadas de argilominerais do grupo das esmectitas (AC6, AC9, AC11, BA, PE, RS11 e RSRS), notadamente no horizonte B desses solos. No horizonte A, em razão

Quadro 4. Valores originais de pH (1:1), delta pH, pH dos extratos após agitação (1:10 e 1:50) e teores de Al quantificados nos extratos de KCl 1 mol L⁻¹ e oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ dos solos estudados

Solo ⁽¹⁾	Horizonte	pH			KCl 1 mol L ⁻¹⁽²⁾		Oxalato de amônio 0,2 mol L ⁻¹⁽²⁾	
		H ₂ O	KCl	ΔpH	pH do extrato	Al	pH do extrato	Al
		1:1			1:10	cmol _c kg ⁻¹	1:50	cmol _c kg ⁻¹
AC4	Ap	5,3	3,9	-1,4	3,94	0,58	2,88	19,80
AC4	Bt ₂	5,1	3,8	-1,3	3,64	6,75	2,92	52,13
AC6	Ap	5,1	3,7	-1,4	3,50	3,16	2,94	48,99
AC6	Bt ₃	5,0	3,7	-1,3	3,63	15,13	2,89	148,76
AC9	Ap	6,1	4,5	-1,6	4,34	0,06	2,87	36,31
AC9	Bt ₂	5,5	3,6	-1,9	3,94	11,76	2,83	73,04
AC11	Ap	5,4	4,2	-1,2	3,79	1,28	2,94	91,22
AC11	Bv	4,7	3,6	-1,1	3,38	16,7	2,89	163,66
BA	A	5,3	4,2	-1,1	3,73	0,01	3,00	55,16
BA	B	5,3	3,6	-1,7	3,35	20,03	2,87	207,39
PE	Ap	5,3	3,9	-1,4	3,75	5,55	2,78	133,23
PE	Bt ₂	4,7	3,8	-0,9	3,62	22,48	2,80	199,94
RS11	A ₂	4,5	3,8	-0,7	3,51	2,16	2,87	79,74
RS11	Bt _x +Bt _{gx1}	5,3	3,7	-1,6	3,63	8,62	2,91	37,60
RSRS	A ₂	5,27	4,10	-1,17	4,14	0,17	2,92	16,51
RSRS	Bt ₃	5,60	3,54	-2,06	3,47	8,31	2,84	94,37
SCBR	A	4,57*	3,68*	-0,89	3,69	6,82	2,91	186,92
SCBR	B _i	4,85*	3,52*	-1,33	3,53	8,75	2,92	100,35
SCCB	A ₁	4,54	3,74	-0,8	4,00	3,49	2,94	90,26
SCCB	Bw ₃	5,09	4,08	-1,01	4,30	1,71	2,94	72,76
SC8SJ	A	4,5	3,7	-0,8	3,68	4,58	2,92	231,08
SC8SJ	Bi	4,5	3,8	-0,7	3,57	6,32	2,93	132,29
SCRQ	A	4,37	3,73	-0,64	3,38	5,66	2,92	78,40
SCRQ	Bt	4,75	4,04	-0,71	3,85	2,92	2,93	33,10
pH original da solução extratora					6,54		3,0	

⁽¹⁾ Acre: Perfil 4 (AC4), Perfil 6 (AC6); Perfil 11 (AC11); Bahia: BA; Pernambuco: PE; Rio Grande do Sul: Perfil 11 (RS11); Rio Grande do Sul-Rosário do Sul: RSRS; Santa Catarina-Bom Retiro: SCBR; Santa Catarina-Curitibanos: SCCB; Santa Catarina-São Joaquim: Perfil 8 (SC8SJ); e Santa Catarina-Rancho Queimado: SCRQ. ⁽²⁾ Valores obtidos por Cunha (2013). Fonte: Cunha (2013).

dos maiores valores de pH, teores de Ca²⁺ e Mg²⁺, soma e, ou, saturação por bases (Quadro 2), os teores de Al-KCl foram mais baixos (Quadro 4). Esse comportamento era esperado, uma vez que aumentando os cátions básicos, há incremento natural na soma e saturação por bases, resultando em aumento do pH. Em valores de pH mais alto, principalmente quando o valor se situa próximo de 5,5, o Al trocável tende a precipitar como um hidróxido (Thomas & Hargrove, 1984; Ernani, 2008).

Entretanto, no horizonte B de alguns dos solos com esmectita citados anteriormente, o pH em água não segue essa tendência. No horizonte B dos perfis AC9 (pH=5,5), BA (pH=5,3), RS11 (pH=5,3) e RSRS (pH=5,6), os valores de pH situam-se próximo ou são superiores a 5,5 e mesmo assim os teores de Al-KCl são extremamente elevados (Quadro 4). O comportamento anômalo desses solos aponta para a hipótese de que a adição do sal de KCl pode estar

provocando a hidrólise de parcela do Al em formas não trocáveis, possivelmente provenientes dos compostos amorfos presentes nesses solos.

Nos solos com predomínio de caulinitas, com moderadas (SCBR) ou pequenas (SC8SJ, SCCB e SCRQ) quantidades de argilominerais e fílossilicatos com estrutura 2:1 (ilitas, EHE ou VHE), os teores de Al do extrato de KCl 1 mol L⁻¹ também foram altos, principalmente nos solos de Bom Retiro (SCBR) e de São Joaquim (SC8SJ), que foram qualificados como alíticos; entretanto, as quantidades absolutas de Al foram sempre inferiores às dos solos ácidos com predomínio de esmectitas (Quadro 1). Diferentemente do que naqueles, em todos os solos mais caulíníticos, os baixos valores do pH em água foram consistentes com as quantidades de Al quantificadas pelo KCl, cuja mediana foi de 4,5.

Para as amostras dos solos mais esmectíticos, a quantidade média de Al no horizonte B, quantificada

no extrato de KCl 1 mol L⁻¹, foi de 14,72 cmol_c kg⁻¹ (excluindo o AC4), enquanto no horizonte B dos solos mais cauliniticos de Santa Catarina, de 4,93 cmol_c kg⁻¹, incluindo todos os solos catarinenses. Teores excepcionalmente altos de Al-KCl em solos ácidos com esmectitas também têm sido relatados por vários autores, a exemplo de solos do Acre estudados por Almeida et al. (2010); dos Cambissolos e Argissolos, por Marques et al. (2002) no Amazonas; em Vertissolos do Recôncavo Baiano, por Ribeiro et al. (1990); e em Argissolos Bruno-Acinzentados do Rio Grande do Sul, por Almeida et al. (2000), onde teores de Al-KCl superando os 10 cmol_c kg⁻¹ são frequentes.

Quando se compararam os teores de Al quantificados nos extratos de oxalato de amônio a pH 3 com os obtidos nos extratos da solução não tamponada de KCl 1 mol L⁻¹, observou-se que nos primeiros as quantidades são muito mais altas do que nos últimos (Quadro 4). Isso decorre do alto poder complexante do ânion oxalato e do efeito tamponante e fortemente ácido da solução de oxalato de amônio, que pela ação conjugada desses dois efeitos dissolve formas não somente trocáveis como também não trocáveis do Al, incluindo formas amorfas, de baixa cristalinidade e, em parte também, de formas de Al complexadas com a matéria orgânica (McKeague & Day, 1966; McKeague et al., 1971; Parfitt & Henmi, 1982; Kodama & Ross, 1991; García-Rodeja et al., 2004). A solução não é, portanto, seletiva para compostos amorfos ou de baixa cristalinidade, não sendo assim recomendada para estimar compostos amorfos de Al em horizontes superficiais dos solos, onde o Al complexado na matéria orgânica pode ter participação expressiva nos resultados.

Quando se comparou os teores de Al-KCl com o Al do extrato de oxalato, considerando apenas as amostras do horizonte B dos solos mais esmectíticos (Acre, Pernambuco, Bahia e Rio Grande do Sul), observou-se relação estreita ($r^2 = 0,63$) entre as duas variáveis (Figura 5), sendo o coeficiente de correlação bem mais baixo quando são incluídas as amostras dos horizontes A e B conjuntamente ($r^2 = 0,39$, dados não mostrados).

Considerando que no horizonte B dessas amostras os teores de Al-oxalato estejam representando de modo mais consistente as formas amorfas desse elemento, pode-se interpretar que grande parte do Al quantificado nos extratos de KCl 1 mol L⁻¹ provém realmente da dissolução de compostos de Al amorfos. A dúvida que persiste, no entanto, é quanto à origem desses, se advêm da hidrólise de polímeros situados nas entrecamadas dos argilominerais 2:1, como sugerido por Marques et al. (2002) ou se resultam de polímeros amorfos ocorrentes como nucleações discretas. Possivelmente provenham das duas fontes, mas com maior contribuição da última, pois considerando que em todos os solos mais esmectíticos ocorre alternância de condições de oxidação e redução, evidenciada pelos mosqueados e, ou, plintita, a dinâmica dos processos de destruição da argila é contínua, liberando Al que

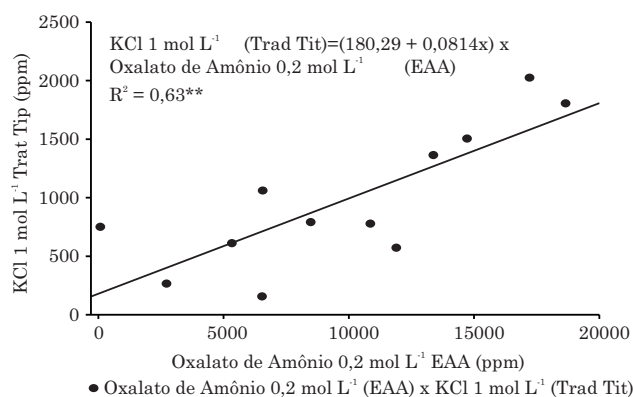


Figura 5. Correlação entre os teores de Al extraídos pelos métodos do KCl 1 mol L⁻¹ e do oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ do horizonte B dos solos estudados, quantificados por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) e titulação (Trad Tit), respectivamente.

Fonte: Cunha (2013).

deve precipitar inicialmente como polímeros amorfos discretos, antes de serem intercalados nas entrecamadas dos argilominerais.

A hidrólise desses polímeros de hidróxi-Al discretos é provavelmente mais rápida do que os polímeros das entrecamadas quando se adiciona um sal relativamente concentrado de KCl (1 mol L⁻¹) para extração do Al do solo, visto que o acesso da solução de KCl aos polímeros que se situam entre as camadas é dificultado pela sua maior interação com o argilomineral. Essa interpretação é amparada nos resultados obtidos por Amedee & Peech (1976), os quais avaliaram o efeito da concentração do KCl 0,1 e 1 mol L⁻¹ em distintos valores de pH, na solubilização de Al amorfo recentemente precipitado, em comparação com a dissolução da gibbsita. Os autores verificaram que quanto mais baixo foi o pH mais Al amorfo foi solubilizado pelos dois extratores; no entanto, no extrato de KCl mais concentrado, independentemente do pH, as quantidades dissolvidas foram sempre maiores. Em nenhum dos casos houve dissolução do Al proveniente da gibbsita.

Essa interpretação é, além do mais, reforçada pelos resultados dos extratos de KCl 1 mol L⁻¹ pelo método das extrações sucessivas. Para o horizonte B dos solos com maior quantidade de esmectitas (Acre, Pernambuco, Bahia e Rio Grande do Sul), a maior parte do Al-KCl, correspondendo a 61 a 86 % de todo o Al obtido ao final das seis extrações, foi obtida já na primeira extração, com valor médio de 80 %. Nos horizontes superficiais, a porcentagem de Al na primeira extração teve maior amplitude de variação (22 a 74 %), com média de apenas 50 %, indicando que nos horizontes subsuperficiais com baixos teores de matéria orgânica as formas de Al solubilizadas pelo KCl são menos estáveis, o que dá suporte à hipótese da dissolução de compostos amorfos provenientes de fases discretas. Nos solos com predomínio de caulinita

de Santa Catarina, a porcentagem de Al na primeira extração variou de 28 (SCBR) a 62 % (SCRQ), com valor médio de 47 %; já no horizonte B, a amplitude foi de 48 (SCCB) a 78 % (SCRQ), com porcentagem média de extração de 64 % (dados não mostrados). Esses resultados indicaram que no horizonte A de todos os solos, assim como nos horizontes B dos solos cauliniticos, devem existir formas mais estáveis de compostos de Al, que não são tão facilmente solubilizadas pelo efeito do KCl 1 mol L⁻¹ na primeira extração, as quais vão sendo lentamente solubilizadas nas extrações subsequentes (Cunha, 2013).

Para os solos mais cauliniticos estudados, os teores de Al quantificados no extrato de oxalato de amônio foram, de modo similar aos solos mais esmectíticos, muito superiores ao Al quantificado nos extratos de KCl (Quadro 4), chegando em alguns casos a atingir valores superiores aos dos solos esmectíticos (186,92 e 231,08 cmol_c kg⁻¹ para o horizonte A dos solos SCBR e SC8SJ, respectivamente). Entretanto, em nenhum dos casos, os teores de Al-KCl foram tão expressivamente altos quanto os verificados nos solos esmectíticos, variando de 1,71 a 8,75 cmol_c kg⁻¹ (Quadro 4).

A solução de oxalato de amônio, nesses solos, parece ter dissolvido não só Al proveniente de compostos inorgânicos amorfos, como também parcela considerável de Al de compostos orgânicos, uma vez que os teores mais altos ocorreram principalmente no horizonte A dos solos com maior teor de matéria orgânica (SCBR e SC8SJ). Isso provavelmente ocorre em razão das associações mais complexas e estáveis do Al com a matéria orgânica. Tais solos ainda apresentaram teores de C consideráveis no horizonte B, podendo parte do Al-KCl nesses horizontes também ser proveniente da hidrólise do Al de compostos orgânicos nesses.

Trabalhos realizados por Takahashi & Dahlgren (1998) demonstraram que em horizontes superficiais de solos com altos teores de matéria orgânica o KCl na concentração tradicionalmente utilizada pode extrair outras formas de Al além da trocável, superestimando, portanto, as formas trocáveis do elemento.

Conforme ficou demonstrado na discussão da mineralogia da fração argila, todos os perfis dos solos mais cauliniticos apresentaram argilominerais 2:1 com forte intercalação de polímeros de hidróxi-Al nas entrecamadas, independentemente do quantitativo desses argilominerais presentes. Portanto, os altos teores de Al-oxalato podem tanto ser provenientes da dissolução, provavelmente parcial, desses polímeros como da dissolução de Al dos compostos orgânicos.

No entanto, em todo esse grupamento de solos, os teores de Al-KCl foram mais baixos. Tratando-se de solos relativamente bem-drenados, onde não há evidências de uma dinâmica atual de destruição das argilas como nos solos esmectíticos, a solução de KCl na concentração 1 mol L⁻¹ deve estar promovendo a hidrólise preferencial das formas monoméricas, essas sim “trocáveis”, mas possivelmente também de parcela

de polímeros inorgânicos de entrecamadas em solos com maior participação de argilominerais 2:1 e de parcela de Al complexado aos compostos orgânicos. Isso explicaria os menores teores de Al-KCl dos solos mais cauliniticos, em relação aos esmectíticos.

De fato, os poucos trabalhos enfocando a mineralogia da fração argila de solos ácidos altamente tamponados de altitude do sul do Brasil têm evidenciado indicações de que os teores de Al-KCl são sempre mais altos nos solos que apresentam quantidades expressivas de EHE ou VHE, principalmente naqueles com altos teores de matéria orgânica. Constituem alguns exemplos os solos desenvolvidos de rochas pelíticas, anteriormente classificados como Rubrozém, estudados por Bramão & Simonsen (1956) e Volkoff & Melfi (1980) nas imediações de Curitiba, contendo em alguns horizontes mais de 20 cmol_c kg⁻¹ de Al-KCl; Cambissolos Húmicos, derivados de folhelhos, estudados por Almeida et al. (1992) no Planalto de Lages; e por Ribeiro et al. (2013) no Planalto de Canoíhas, cujos teores de Al-KCl foram superiores a 6 cmol_c kg⁻¹ no horizonte Bi, situação frequente em muitos outros Cambissolos ácidos catarinenses, descritos no Levantamento de Reconhecimento de Solos do Estado de Santa Catarina (Embrapa, 2004).

CONCLUSÕES

1. A composição dos minerais da fração argila mostrou-se relacionada com os teores de alumínio nos solos estudados.

2. Para o grupo de solos ácidos bem ou moderadamente drenados, com dominância de caulinita, associada ou não à presença de EHE ou VHE, os teores de Al obtidos pelo KCl foram mais baixos do que os alcançados nos solos com participação expressiva de esmectitas; nesse grupo, os teores de Al-KCl incluem, além das formas trocáveis de Al, parcela de Al proveniente de polímeros amorfos de Al das entrecamadas de argilominerais 2:1 e, ou, Al de compostos orgânicos, que são dissolvidos pelo efeito da alta concentração salina do extrator.

3. No grupo de solos ácidos do Acre, Pernambuco, Bahia e Rio Grande do Sul, todos com feições redoximórficas e dominância ou participação expressiva de esmectitas, as análises mineralógicas evidenciaram a ocorrência de um processo atual de destruição das esmectitas, com formação de EHE ou VHE e polímeros amorfos precipitados como fases discretas. Os teores de Al-KCl, nesse grupo de solos, foram excepcionalmente altos, incluindo, além das formas trocáveis, Al proveniente da dissolução de compostos amorfos em fases discretas e parcela de polímeros de Al amorfos de entrecamadas.

4. O método de extração do Al trocável com a solução de KCl 1 mol L⁻¹, portanto, superestimou as

formas trocáveis de Al nos solos estudados. Esse efeito decorreu da alta concentração salina do sal utilizado, que, ao incrementar a hidrólise, dissolveu parcela de Al proveniente de compostos inorgânicos amorfo e Al de compostos orgânicos.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, pela concessão da bolsa. À Universidade do Estado de Santa Catarina, pela infraestrutura oferecida. Aos colegas e amigos que auxiliaram direta e, ou, indiretamente para a realização das análises.

LITERATURA CITADA

- ALMEIDA, J.A.; CAMPOS, M.L.; FERREIRA, E.R.N. & GATIBONI, L.C. Formas de alumínio nos solos do Acre. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE CLASSIFICAÇÃO E CORRELAÇÃO DE SOLOS. SOLOS SEDIMENTARES EM SISTEMAS AMAZÔNICOS - POTENCIALIDADES E DEMANDAS DE PESQUISA, 10., Acre, 2010. Anais... Acre, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Pesquisas Coligadas, 2010. p.38-50.
- ALMEIDA, J.A.; KÄMPF, N. & KLAMT, E. Amidas e hidrazina na identificação de caulinita desordenada em solos brunos subtropicais do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. R. Bras. Ci. Solo, 16:169-175, 1992.
- ALMEIDA, J.A.; MAÇANEIRO, K.C. & KLAMT, E. Mineralogia da fração argila de solos vermelhos com horizontes superficiais brunados do Planalto de Lages. R. Bras. Ci. Solo, 24:815-828, 2000.
- ALMEIDA, J.A.; SANTOS, P.G.; SHIMIZU, S.H.; DORTZBACH NETO, A.L. & HEBERLE, D.A. Guia de excursão pedológica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 34., Florianópolis, 2013. Anais... Florianópolis, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2013. 56p.
- ALMEIDA, J.A.; TÓRRENT, J. & BARRÓN, V. Cor, formas do fósforo e adsorção de fosfatos em Latossolos desenvolvidos de basalto do extremo sul do Brasil. R. Bras. Ci. Solo, 27:1-18, 2003.
- AMARAL, E.F. Ambientes, com ênfase nos solos e indicadores ao uso agroflorestal das bacias dos rios Acre e Iaco, Acre, Brasil. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2003. 129p. (Dissertação de Mestrado)
- AMEDEE, G. & PEECH, M. The significance of KCl extractable Al (III) as an index to lime requirement of soils of the humid tropics. Soil Sci., 121:227-233, 1976.
- BERNINI, T.A.; PEREIRA, M.G.; FONTANA, A.; ANJOS, L.H.C.; CALDERANO, S.B.; WADT, P.G.S.; MORAES, A.G.L. & SANTOS, L.L. Taxonomia de solos desenvolvidos sobre depósitos sedimentares da Formação Solimões no Estado do Acre. Bragantia, 72:71-80, 2013.
- BORCHARDT, G. Smectites. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Mineral in soils environments. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.675-728.
- BRAMÃO, D.L. & SIMONSEN, R.W. Rubrozen - A proposed great soil group. In: CONGRES DE LA SCIENCE DU SOL, 6., Paris, 1956. Proceedings... Paris, 1956. p.25-29.
- BRINCKMANN, R. Ferrollysis, a soil forming process in hydromorphic conditions. Wageningen, Agricultural Research, 1979. 106p. (Report, 887)
- BROWN, G. & BRINDLEY, G.W. X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In: BRINDLEY, G.W. & BROWN, G., eds. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. London, Mineralogical Society, 1980. p.305-360.
- CALDERANO, S.B.; DUARTE, M.N. & GREGORIS, G. Análise mineralógica das frações finas do solo por difratometria de raios-X: Revisão e atualização da metodologia e critérios usados na Embrapa Solos. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2009. p.1-9. (Comunicado Técnico, 53)
- CUNHA, G.O.M. Mineralogia e formas de alumínio em solos ácidos brasileiros. Lages, Universidade do Estado de Santa Catarina, 2013. 153p. (Dissertação de Mestrado)
- DOUGLAS, L.A. Vermiculites. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Mineral in soil environments. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.635-674.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Solos do Estado de Santa Catarina. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2004. 726p. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 46)
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 1997. 212p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Solos sedimentares em sistemas amazônicos - potencialidades e demandas de pesquisas, 2010. 95p. (Guia de Campo)
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2006. 306p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solo. Projeto - Solos Alíticos. Pernambuco/Recife, Embrapa Solos, 2011. 63p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Guia de excursão de estudos de solos nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. Embrapa Florestas, 2000. 222p.
- ERNANI, P.R. Química do solo e disponibilidade de nutrientes. Lages, O autor, 2008. 230p.

- FABRIS, J.D.; VIANA, J.H.M.; SCHAEFER, C.E.G.R.; WYPYCH, F. & STUCKI, J.W. Métodos físicos de análises em mineralogia do solo. In: ALLEONI, L.R.F. & MELO, V.F., eds. Química e mineralogia dos solos. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. v.1, p.611-694.
- GAMA, J.F.N.F. & KIEHL, J.C. Influência do alumínio de um Podzólico Vermelho-Amarelo do Estado do Acre no crescimento de plantas. R. Bras. Ci. Solo, 23:475-482, 1999.
- GAMA, J.F.N.F. Caracterização e formação de solos com argila de atividade alta no Estado do Acre. Itaguaí, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1986. 150p. (Dissertação de Mestrado)
- GARCÍA-RODEJA, E.; NÓVOA, J.C.; PONTEVEDRA, X.; MARTÍNEZ-CORTIZAS, A. & BUURMAN, P. Aluminum fractionation of European volcanic soils by selective dissolution techniques. Catena, 56:155-193, 2004.
- JACKSON, M.L. Soil chemical analysis. 2.ed. Madison, Department of Soil Science, University of Wisconsin. Advanced Course, 1965. 991p. (Não Publicado)
- JACOMINE, P.K.T.; CAVALANTI, A.C.; SILVA, F.B.R.; MONTENEGRO, J.O.; FORMIGA, R.A.; BURGOS, N. & MELO FILHO, H.F.R. Levantamento exploratório - reconhecimento de solos da margem direita do Rio São Francisco Estado da Bahia. Recife, Embrapa/SNLCs; Sudene/DRN, 1979. 2v. 1296p.
- KÄMPF, N. & CURI, N. Formação e evolução do solo (pedogênese). In: KER, J.C.; CURI, N.; SCHAEFER, C.E.R. & TORRADO, P.V., eds. Pedologia: Fundamentos. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2012. p.207-302.
- KARATHANASIS, A.D.; ADAMS, F. & HAJEK, B.F. Stability relationships in kaolinite, gibbsite, and Al-hydroxy-interlayered vermiculite soil-systems. Soil Sci. Soc. Am. J., 47:1247-1251, 1983.
- KODAMA, H. & ROSS, G.J. Iron dissolution method used to remove and characterize inorganic components in soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 55:1180-1186, 1991.
- LIMA, H.N.; MELLO, J.W.V.; SCHAEFER, C.E.G.R.; KER, J.C. & LIMA, A.M.N. Mineralogia e química de três solos de uma topossequência da bacia sedimentar do Alto Solimões, Amazônia Ocidental. R. Bras. Ci. Solo, 30:59-68, 2006.
- MARQUES, J.J.; TEIXEIRA, W.G.; SCHULZE, D.G. & CURI, N. Mineralogy of soils with unusually high exchangeable Al from the western Amazon Region. Clay Miner., 37:651-661, 2002.
- McKEAGUE, J.A. & DAY, J.H. Dithionite-and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. Can. J. Soil Sci., 46:13-22, 1966.
- McKEAGUE, J.A.; BRYDON, J.E. & MILNES, N.M. Differentiation of forms of extractable iron and aluminum in soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 35:33-38, 1971.
- PAES SOBRINHO, J.B. Mineralogia da fração argila de solos das serras do leste catarinense. Lages, Universidade do Estado de Santa Catarina, 2005. 100p. (Dissertação de Mestrado)
- PARFITT, R.L. & HENMI, T. Comparison of an oxalate extraction method and an infrared spectroscopic method for determining allophone in soils clay. Soil Sci. Plant Nutr., 28:183-190, 1982.
- RIBEIRO, C.F.; OLIVEIRA, M.R.; ALMEIDA, J.A. & SEQUINATTO, L. Mineralogia e propriedades químicas de solos do planalto norte catarinense. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 34., Florianópolis, 2013. Anais... Florianópolis, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2013. CD-ROM
- RIBEIRO, L.P.; VOLKOFF, B. & MELFI, A.J. Evolução mineralógica das argilas em solos vérticos do Recôncavo Baiano. R. Bras. Ci. Solo, 14:263-268, 1990.
- SANTOS, P. G.; ALMEIDA, J. A.; SEQUINATO, L.; CARVALHO, C. A. & PEREIRA, A. M. Identificação de argilominerais em solos com altos teores de alumínio na Região da Campanha Gaúcha revelam destruição de esmectitas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 34., Florianópolis, 2013. Anais... Florianópolis, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2013. CD-ROM
- SCHULTZ, L.G.; SHEPARD, A.O.; BLACKMON, P.D. & STARKEY, H.C. Mixed-layer kaolinite-montmorillonite from the Yucatán Peninsula, México. Clay Miner., 9:137-150, 1971.
- ŚRODOŃ, J. Identification and quantitative analysis of clay minerals. Handbook Clay Sci., 1:765-787, 2006.
- TAKAHASHI, T. & DAHLGREN, R.A. Possible control of aluminum solubility by 1 mol L⁻¹ KCl treatment in some soils dominated by aluminum-humus complexes. Soil Sci. Plant Nutr., 44:43-51, 1998.
- TESKE, R. Relações solo - litologia numa sequência de solos desenvolvidos de rochas efusivas no Planalto Sul de Santa Catarina. Lages, Universidade do Estado de Santa Catarina, 2010. 121p. (Dissertação de Mestrado)
- THOMAS, G.W. & HARGROVE, W.L. The chemistry of soil acidity. In: ADAMS, F., ed. Soil acidity and liming. Madison, America Society of Agronomy/Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, 1984. p.3-56.
- VOLKOFF, B. & MELFI, A.J. Transformações mineralógicas em Rubrozens da bacia sedimentar de Curitiba (PR). R. Bras. Ci. Solo, 4:173-181, 1980.
- VOLKOFF, B.; MELFI, A.J. & CERRI, C.C. Solos Podzólicos e Cambissolos eutróficos do Alto Rio Purús (Estado do Acre). R. Bras. Ci. Solo, 13:363-372, 1989.
- WHITTIG, L.D. & ALLARDICE, W.R. X-ray diffraction techniques. In: KLUTE, A., ed. Methods of soil analysis; Physical and mineralogical methods. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1986. Part 1, p.331-362.