

Comissão 2.3 - Mineralogia do solo

INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA NO DIÂMETRO MÉDIO DE MINERAIS DA FRAÇÃO ARGILA DE SOLOS DESENVOLVIDOS DE BASALTO NO SUL DO BRASIL

Daniel Hanke^{(1)*}, Vander de Freitas Melo⁽²⁾, Jeferson Dieckow⁽²⁾, Deborah Pinheiro Dick⁽³⁾ e Itamar Antônio Bognola⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Universidade Federal do Paraná, Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Curitiba, Paraná, Brasil.

⁽²⁾ Universidade Federal do Paraná, Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, Curitiba, Paraná, Brasil.

⁽³⁾ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.

⁽⁴⁾ Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Embrapa Florestas, Colombo, Paraná, Brasil.

* Autor correspondente.

E-mail: hankesolos@gmail.com

RESUMO

A interação de compostos orgânicos com minerais de argila pode alterar o tamanho dos cristais. No entanto, em solos, esse efeito é ainda pouco claro por causa das limitações na separação de fases puras de minerais para realizar experimentos de dissolução. Neste estudo, a relação entre a matéria orgânica do solo (MOS) e diâmetro médio do cristal (DMC) de minerais de argila de horizontes superficiais e subsuperficiais de solos de uma toposequência no sul do Brasil foi avaliada. Os teores de C e N foram determinados, e a natureza dos grupos funcionais da MOS foi avaliada por espectroscopia de FTIR. O DMC dos minerais foi avaliado por difração de raios X, em umas amostras desferrificadas e outras com óxidos de Fe concentrados. Os teores de C e N e as intensidades relativas dos espectros de FTIR foram considerados como variáveis preditoras; e o DMC de hematita, goethita, caulinita e gibbsita, como variáveis preditas. Os teores de C e N e os grupos carboxílicos e C-O-Alquil evidenciaram efeito significativo sobre a variação do DMC. A dimensão dos cristais de óxidos de Fe e de caulinita foi inversamente correlacionada com esses atributos da MOS. A influência da MOS sobre o DMC de gibbsita não foi influenciado pelos atributos dae MOS. A influência da MOS sobre o DMC dos óxidos de Fe foi atribuída às reações de complexação de superfície e de redox, que promovem um processo contínuo de dissolução-precipitação.

Palavras-chave: dissolução, redução, complexação, carboxila, cristal.

Recebido para publicação em 8 de outubro de 2014 e aprovado em 15 de julho de 2015.

DOI: 10.1590/01000683rbc20140655

ABSTRACT: INFLUENCE OF ORGANIC MATTER ON MEAN SIZE OF CLAY MINERALS IN BASALT SOILS IN SOUTHERN BRAZIL

The interaction of organic compounds with clay minerals can change the size of crystals. However, in soils this effect is still unclear because of limitations in separation of pure mineral phases for conducting dissolution experiments. In this study, the relationship between soil organic matter (SOM) and mean crystallite size (MCS) of clay minerals from surface and subsurface horizons of soils from a toposequence in Southern Brazil was evaluated. Soil C and N contents were determined and the nature of the SOM functional groups were evaluated by FTIR spectroscopy. The MCS of minerals was assessed by X ray diffraction performed on Fe-oxide free samples and on Fe-concentrated samples. The C and N content and the relative intensities of the FTIR spectra were considered as predictor variables, and the MCS of hematite, goethite, kaolinite, and gibbsite as predicated variables. The C and N content and carboxylic and C-O-alkyl groups showed significant effects on the variation of MCS. The crystallite dimension of the Fe-oxides and kaolinite was inversely affected by these SOM properties. In contrast, the MCS of gibbsite was not affected by the SOM properties. The SOM influence on the MCS of Fe-oxides was attributed to surface complexation reactions and to surface redox reactions that promote a continuous dissolution-precipitation process.

Keywords: dissolution, reduction, complexation, carboxyl, crystal.

INTRODUÇÃO

Os óxidos de Fe e Al têm sido considerados os principais minerais responsáveis pela sorção de compostos orgânicos e são apontados como a classe de minerais mais importante na estabilização da matéria orgânica do solo (MOS) (Wiseman e Püttmann, 2005). A interação entre a MOS e os óxidos de Fe e Al se deve principalmente aos grupos carboxila, por meio do mecanismo de troca de ligantes e de interação eletrostática, e aos grupos C-O-Alquil (Schöning et al., 2005; Omoike e Chorover, 2006), que representam as estruturas orgânicas mais lábeis, do tipo carboidrato.

Os óxidos de Fe e Al da fração argila possuem alta área superficial específica e alta densidade de cargas dependentes de pH, provenientes dos grupos Ferrol (-FeOH) e Aluminol (Al-OH). O pH do ponto de carga zero (pH PCZ) desses óxidos é elevado, com valores entre sete e nove; no pH normal de solos tropicais e subtropicais (4-7) há predomínio desses grupos em suas formas protonadas (-AlOH₂^{+0,5} e -FeOH₂^{+0,5}) (Schwertmann e Taylor, 1989), que facilitam a adsorção de compostos orgânicos. A grande densidade de hidroxilas monocoordenadas na superfície dos óxidos de Fe, como hematita (Hm) e goethita (Gt), pode levar à formação de interações fortes, como complexos de esfera interna, entre os grupos orgânicos e os minerais (Schwertmann e Taylor, 1989; Omoike e Chorover, 2006; Mikutta et al., 2011).

A superfície da gibbsite (Gb) possui maior proporção de hidroxilas bicoordenadas em sua superfície planar, que formam mais comumente ligações de hidrogênio e interações de dipolo com a MOS, ou seja, interações de natureza mais fraca (Omoike e Chorover, 2006). Outros autores têm

reportado que a superfície lateral (bordas ou faces quebradas) de filossilicatos também pode apresentar significativa contribuição ao processo de sorção de compostos orgânicos, pois também expõe grupos aluminol (-AlOH) monocoordenados com cargas positivas dependentes de pH (pH PCZ entre 7 e 8) (Wattel-Koekkoek et al., 2003). Entretanto, algumas dessas interações podem interferir a formação e o crescimento dos cristais de argila, por meio da complexação e da dissolução química desses.

A complexação por grupos carboxílicos pode ocasionar a dissolução dos minerais em razão da transferência da densidade eletrônica do ligante para o metal, trazendo a carga negativa para o interior da esfera de coordenação, aumentando a polarização da superfície e diminuindo a estabilidade das ligações metal-oxigênio da rede cristalina. A protonação da superfície também pode aumentar a taxa de dissolução do mineral pela polarização das ligações interatômicas na proximidade da superfície (Stumm, 1992). Mudanças no estágio de oxidação do metal, ocasionadas pela transferência de elétrons pelo ligante durante a formação do complexo, também podem influenciar o processo de dissolução, por meio da alteração do raio iônico do metal. Durante a formação do cristal, a formação de complexos pode ainda inibir ou retardar o crescimento de determinado plano cristalográfico (Omoike e Chorover, 2006; Mikutta et al., 2011; Henneberry et al., 2012).

Outros grupos da MOS, não carboxílicos, também podem interferir o diâmetro dos cristais de argila. As estruturas C-O-Alquil e N-Alquil de carboidratos podem interagir com a superfície dos minerais (Schöning et al., 2005) por meio de ligações polares, ocasionando sua alteração por um processo contínuo de dissolução-precipitação (Potes et al.,

2010). A alteração do diâmetro dos cristais pela interação com a MOS pode atuar de forma diferente em cada tipo de mineral (Henneberry et al., 2012; Heckman et al., 2013), sendo possível que para determinados minerais esse efeito seja mais pronunciado do que para outros.

Alteração da morfologia de cristais de gibbsita litogênica por microscopia eletrônica de varredura e diminuição das intensidades de reflexão dos planos cristalográficos desse mineral nos difratogramas de raios X, foi observado por Heckman et al. (2013) após 154 dias de incubação com material orgânico dissolvido. Aumento significativo na taxa de dissolução de gibbsitas e goethitas litogênicas foi observado por Essington et al. (2005), por meio do aumento da concentração de Fe e Al em solução, após incubação das amostras com 2-cetoglutatanato, que é um produto primário do metabolismo de microrganismos do solo. Retardo no crescimento dos cristais de ferrihidrita e impedimento à formação de formas cristalinas de óxidos de Fe após a incubação de $\text{Fe}(\text{NO}_3)\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e ácido hidroxibenzoico foi verificado por Mikutta et al. (2011).

Entretanto, grande parte desses trabalhos foi realizada utilizando-se minerais litogênicos ou minerais sintetizados sobre condições controladas de laboratório. Esses minerais são significativamente diferentes de seus análogos, que ocorrem em solos, pois esses últimos são formados em uma matriz complexa, com interferência de vários elementos e constituintes minerais e orgânicos estranhos ao mineral em questão. Dessa forma, o efeito dos compostos orgânicos sobre o diâmetro dos cristais de minerais pedogênicos ainda é pouco conhecido, em razão, principalmente, das limitações na separação de fases puras organomineral para realizar ensaios de dissolução.

A hipótese do trabalho foi que a MOS atua sobre a redução do diâmetro médio dos cristais da fração argila a partir de grupamentos de C específicos de sua composição. Em termos práticos, a confirmação da hipótese de trabalho da interação organomineral em reduzir o diâmetro médio dos cristais pode

ter dois efeitos imediatos nos solos: aumentar a área superficial e atividade da fração argila, o que concorre para tornar, por exemplo, as reações de fixação de P e metais pesados mais intensas; e bloquear os sítios de adsorção específica (grupos ferrol e aluminol) e reduzir as ligações específicas com cátions e ânions, caso essa interação for muito estreita entre a MOS e os minerais da fração argila.

Nesse trabalho objetivou-se avaliar a relação entre os atributos da MOS e o diâmetro médio de minerais da fração argila de horizontes superficiais e subsuperficiais de solos em uma sequência de evolução pedogenética sobre basalto, no terceiro planalto paranaense, Região Sul do Brasil.

MATERIAL E MÉTODOS

Coleta e preparo das amostras de solo

O trabalho foi desenvolvido com quatro solos com distintos estádios de evolução pedogenética, localizados no município de Londrina, PR, sul do Brasil. A área pertence ao domínio geológico da bacia do Paraná, sendo os solos derivados de rocha basáltica do derrame do Trapp, Grupo São Bento, do período Jurássico-Cretáceo da era Mesozoica. De acordo com a classificação de Köppen, o clima da região é do tipo Cfa, clima subtropical úmido com chuvas em todas as estações, podendo ocorrer secas no período de inverno. A temperatura média do mês mais quente é, geralmente, superior a 25,5 °C; e a do mês mais frio, inferior a 16,4 °C (Maack, 2002).

Os solos estudados foram: Latossolo Vermelho Acriférrico típico (LVwf ou LVaf); Latossolo Vermelho Eutroférrico típico (LVef); Nitossolo Vermelho Eutroférrico típico (NVef); e Chernossolo Argilúvico Férrico típico (MTf). Informações sobre a localização dos solos, sua posição na paisagem e características dos horizontes, encontram-se no quadro 1.

Quadro 1. Características gerais dos solos

Solo	Local	Coordenadas	Altitude	Relevo ⁽¹⁾	Horizonte	Prof. ⁽²⁾	Estrutura predominante
			m			m	
LVwf	Londrina – Guaravera, PR	22°44'01"S 50°21'09"W	592	P – SO	A Bw	0,00-0,10 0,83-0,90	Forte, pequena a muito pequena, granular
LVef	Londrina – Guaravera, PR	23°32'25"S 51°10'39"W	583	SO – O	A Bw	0,00-0,10 0,90-0,97	Forte, pequena, granular
NVef	Londrina – Guaravera, PR	23°32'25"S 51°10'39"W	547	O – FO	A Bt	0,00-0,10 0,70-0,77	Moderada a forte, média, blocos subangulares
MTf	Londrina – Maravilha, PR	23°23'30"S 51°11'05"W	566	FO	A Bt	0,00-0,10 0,57-0,64	Moderada a forte, média, blocos angulares a subangulares

⁽¹⁾ P: plano; SO: suave-ondulado; O: ondulado; e FO: forte-ondulado. ⁽²⁾ Prof.: profundidade de amostragem.

Em cada solo foi aberta uma trincheira, e amostras com estrutura preservada em blocos de aproximadamente 2 dm³ foram manualmente e cuidadosamente coletadas em cinco replicatas dos horizontes A e da porção central do B (Quadro 1).

No laboratório, as amostras ainda com a umidade de campo foram gentilmente destorroadas com as mãos, secas ao ar, passadas em peneira de malha de 2 mm (terra fina seca ao ar - TFSA) e acondicionadas em potes plásticos.

Análise textural e pH do solo

O pH em água e a análise textural, pelo método da pipeta, foram determinados na TFSA, conforme métodos descritos por Embrapa (1997).

Análise mineralógica da fração argila

A oxidação da matéria orgânica do solo (MOS) foi realizada tratando-se alíquotas de 15 g das amostras de solo com H₂O₂ (30 % v/v), em banho-maria a 70 °C. Após o término da eferescência, o excesso de peróxido foi evaporado até formar um resíduo seco. Para a separação das frações do solo, após a remoção da MO, as amostras foram dispersas com solução de NaOH 0,2 mol L⁻¹, em agitação mecânica por 4 h. A fração areia foi retida em peneira de malha de 0,053 mm; e as frações silte e argila foram separadas por sedimentação, segundo a Lei de Stokes (Gee e Bauder, 1986).

Os minerais da fração argila foram identificados por difratometria de raios X (DRX). Os difratogramas foram obtidos em varredura contínua (1 °2θ min⁻¹) entre 4 e 65 °2θ, utilizando-se um difratômetro Philips, equipado com ânodo de cobre e filtro de Ni e operado com corrente de 20 mA e diferença de potencial de 40 kV no tubo de raios X.

Para determinar os teores de Fe associados às formas de baixa cristalinidade e cristalinas, foram realizadas extrações na fração argila com oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹, pH 3,0 (OA) (McKeague, 1978) e ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (Mehra e Jackson, 1960), conforme detalhes apresentados por Melo et al. (2001a). As concentrações de Fe nos extratos do OA e DCB foram determinadas pelo método colorimétrico da ortofenantrolina (Braga, 1980). O resíduo da extração com DCB foi submetido à DRX entre 2 e 15 °2θ em varredura contínua (0,2 °2θ min⁻¹), para estudos cristalográficos da gibbsita e caulinita. O diâmetro médio do cristal (DMC) da gibbsita (Gb) e da caulinita (Ct) foi calculado a partir da largura à meia altura (LMH) das reflexões (002) e (001), respectivamente, utilizando a equação de Scherrer (Melo et al., 2001b). Utilizou-se NaCl como padrão interno para correção das distorções instrumentais (posição e largura à meia altura dos picos). A mistura (em torno de 50 mg g⁻¹) foi feita triturando-se a amostra em almofariz na presença de NaCl.

Os óxidos de Fe da fração argila foram concentrados, utilizando-se NaOH 5 mol L⁻¹ a quente

(Norrish e Taylor, 1961; Kämpf e Schwertmann, 1982). A sodalita formada durante o tratamento com NaOH 5 mol L⁻¹ foi removida por lavagens com HCl 0,5 mol L⁻¹ (Norrish e Taylor, 1961; Singh e Gilkes, 1991). A amostra em pó da fração de óxidos de Fe concentrada foi analisada por DRX entre 10 e 40 °2θ em varredura contínua (0,2 °2θ min⁻¹). O DMC da hematita e o da goethita foram calculados, determinando-se a LMH das reflexões (104) e (110) da hematita (Hm) e (110) da goethita (Gt), utilizando-se também o NaCl como padrão interno e a equação de Scherrer (Melo et al., 2001b).

Caracterização da matéria orgânica do solo

Determinação de carbono orgânico e nitrogênio total

Os teores de C e de N foram determinados por combustão seca nas amostras de solo moídas e peneiradas em malha de 0,2 mm, antes e após a desmineralização.

Desmineralização das amostras por tratamento com HF 10 % (v/v)

A desmineralização das amostras de solo natural foi realizada, segundo Gonçalves et al. (2003). Aproximadamente 15 g de solo foram tratados com 40 mL de solução de HF 10 % (v/v). As amostras foram agitadas manualmente por 30 s, sucedendo-se à agitação mecânica horizontal por 2 h. O material foi centrifugado; e o sobrenadante, descartado. O procedimento foi repetido oito vezes. Ao final do procedimento, o resíduo sólido contendo a matéria orgânica concentrada foi lavado três vezes com água destilada e seco em estufa a 50 °C.

As recuperações de C (CR) e de N (NR) após o tratamento com HF foram calculadas pelas equações:

$$CR = MR \times CHF/C$$

$$NR = MR \times NHF/N$$

em que CHF e NHF são os teores de C e N, após a desmineralização; e MR é o percentual de massa remanescente, após o tratamento com HF.

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia de FTIR foi realizada em amostras sólidas desmineralizadas com HF 10 % (v/v). Foram analisadas pastilhas compostas de amostra e KBr, em uma proporção de 1:100 em equipamento Shimadzu 8300 - 32 scans e resolução de 4 cm⁻¹, no intervalo espectral de 4.000 a 400 cm⁻¹. A partir dos espectros de FTIR, foi calculado o índice de aromaticidade (I_{C=C}/I_{C-H}) (Chafetz et al., 1996), em que I_{C=C} é a intensidade de absorção em torno de 1.640 cm⁻¹; e I_{C-H}, a intensidade de absorção em torno de 2.920 cm⁻¹. O valor da intensidade foi obtido a partir do estabelecimento da linha de base entre 1.690 e 1.560 cm⁻¹ para I_{C=C} e entre 3.000 e 2.800 cm⁻¹ para I_{C-H}. Adicionalmente, foi calculada a

razão $I_{C=C(1630)}/I_{C-O(1075)}$, que informa a proporção dos grupos aromáticos em relação aos grupos C-O-alquil.

Micromorfologia e análise microquímica da fração argila

Como um procedimento exploratório complementar, que teve por finalidade evidenciar a interação entre a MOS e os minerais, foi realizada análise micromorfológica da fração argila do horizonte Bw do LVef, por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O equipamento JEOL modelo JSM5800 (1,5 a 40 KeV) foi acoplado a um analisador elementar de espectroscopia de raios X (EDX) por emissão de elétrons retroespalhados.

Uma gota da suspensão água deionizada e argila foi depositada em fita de carbono disposta sobre a superfície de um suporte metálico. O suporte com a amostra foi metalizado com ouro para promover a condução eletrônica do material e submetido à análise de varredura por elétrons secundários e à análise microquímica por elétrons retroespalhados.

Análise estatística

Foi utilizada a análise de redundância canônica (RDA), que permite o estudo de correlação entre dois conjuntos de variáveis por meio de regressão múltipla e ordenação espacial dos dados. Como variáveis X (independentes), foram considerados os atributos da MOS (teor e grupamentos de C); e como variáveis Y (dependentes), foi considerado o DMC dos minerais da fração argila. As matrizes de dados foram submetidas a uma transformação vetorial dentro de variáveis, por meio de uma padronização pela dispersão, e a distância euclidiana foi escolhida como medida de semelhança para comparar os conjuntos de dados entre si.

As matrizes padronizadas foram posteriormente submetidas à análise de RDA pelo programa MULTIV (versão beta 309 para Windows), de onde foram obtidas

as seguintes informações: os coeficientes de regressão; a proporção dos eixos canônicos e não canônicos na variação total dos dados; a correlação das variáveis preditoras com os eixos canônicos de ordenação e; as matrizes de valores Y preditos e de valores Y residuais. Os escores das variáveis Y preditos foram posteriormente ordenados pelo método de componentes principais (ACP), por meio de uma matriz de correlação dos dados, para se observarem graficamente os padrões obtidos pela análise canônica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Teor e mineralogia da fração argila

Os teores de argila nos horizontes superficial e subsuperficial decresceram na ordem LVwf>LVef>NVef>MTf (Quadro 2). O gradiente textural foi mais expressivo em MTf (1,51), que apresentou menor teor de argila no horizonte A (439 g kg⁻¹), em relação ao horizonte B (655 g kg⁻¹), o que conferiu um caráter argilúvico a esse perfil (Embrapa, 2013). Essa característica pode ser expressa em razão da seletividade do escoamento superficial na encosta, favorecida pela declividade mais acentuada no local de ocorrência desse solo e pelo enriquecimento relativo de argila em subsuperfície ocasionada pela iluviação de material entre os horizontes.

O teor de óxidos de Fe pedogênicos (Fed) apresentou tendência semelhante ao observado para o teor de argila, ocorrendo incremento com o avanço do estágio de intemperismo (Quadro 2). A posição de relevo mais suave onde ocorrem os Latossolos permite maior desenvolvimento do perfil, intemperismo químico dos minerais primários máficos e neoformação dos óxidos de Fe. A relação positiva entre grau de pedogênese e teor de óxidos

Quadro 2. Teor de argila, pH e características mineralógicas da fração argila de horizontes superficiais e subsuperficiais dos solos

Atributo	LVwf		LVef		NVef		MTf	
	A	Bw	A	Bw	A	Bt	A	Bt
Argila (g kg ⁻¹)	704 ± 4	831 ± 7	704 ± 6	773 ± 11	561 ± 6	674 ± 13	439 ± 4	655 ± 12
Fed (g kg ⁻¹)	191 ± 2	207 ± 5	169 ± 4	176 ± 4	103 ± 8	122 ± 6	86 ± 2	105 ± 9
Feo (g kg ⁻¹)	2,8 ± 0	2,5 ± 0,1	3,9 ± 0	3,5 ± 0,2	12,3 ± 0,7	3,6 ± 0,1	15,8 ± 0,4	6,3 ± 0,3
Feo/Fed	0,01 ± 0	0,01 ± 0	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0	0,12 ± 0,02	0,03 ± 0	0,18 ± 0,01	0,06 ± 0,01
pH(H ₂ O)	5,8 ± 0	5,2 ± 0	5,8 ± 0	5,2 ± 0	5,9 ± 0	6,6 ± 0	6,8 ± 0	6,7 ± 0
DMC (nm)								
Ct(001)	14,5	16,9	10,0	10,7	9,1	10,7	12,0	12,8
Gt(110)	-	-	20,3	21,8	21,3	22,3	21,6	23,7
Hm(104)	46,6	56,4	31,2	33,8	37,7	43,3	36,6	39,5
Hm(110)	45,3	49,9	33,5	34,8	35,7	40,6	32,0	42,9
Gb (002)	20,1	22,8	22,8	23,1	20,7	22,8	-	-

de Fe na fração argila já foi extensivamente demonstrada na literatura (Ghidin et al., 2006; Lima et al., 2006; Enya et al., 2011). Tendência contrária foi observada para o teor de óxidos de Fe de baixa cristalinidade (Feo) e para a relação Feo/Fed. Os solos mais intemperizados tendem a apresentar menores valores para a relação Feo/Fed por causa das condições ambientais propícias para a melhor cristalização dos óxidos de Fe (Stumm, 1992; Costa et al., 1999).

O maior teor de Fe em superfície pode ser atribuído ao processo contínuo de dissolução-precipitação pela MOS, conforme indica a correlação positiva e significativa entre C e Feo ($r = 0,82$; $p < 0,05$). Correlações semelhantes entre os óxidos de Fe de baixa cristalinidade e o teor de C também foram observadas por outros autores (Kämpf e Dick, 1984; Silva Neto et al., 2008; Chatterjee et al., 2013).

Caulinita (Ct), hematita (Hm) e gibbsita (Gb) foram identificados em todos os horizontes, exceto a ausência de Gb no MTf; um exemplo da ocorrência desses minerais na fração argila é mostrado na figura 1. A ausência de Gb no MTf é coerente com o menor grau de intemperismo desse solo (Kämpf e Curi, 2003; Herrmann et al., 2007).

Os valores de diâmetro médio do cristal (DMC) da Ct (001) e Gb (002) variaram de 9,06 a 16,97 nm e de 20,14 a 23,14 nm, respectivamente. Para Gt (110), o DMC variou de 20,88 a 23,68 nm. Por sua vez, o DMC da Hm (104) e o da (110) variaram de 31,16 a 56,52 nm e de 31,96 a 49,88 nm, respectivamente, sendo esse o mineral que apresentou maior variação do DMC (25,36 nm no plano 104 e 17,92 nm em 110). Essa variação na Hm foi entre três a sete vezes maiores do que a observada para os outros minerais avaliados, sugerindo que o DMC da Hm seja mais influenciado pela alteração das condições ambientais nesses solos formados sobre basalto.

Os valores de DMC determinados foram semelhantes aos observados por Melo et al. (2001a,b) e Ghidin et al. (2006), os quais também avaliaram a mineralogia de solos derivados de rochas eruptivas básicas, e por Inda-Junior e Kämpf (2005), os quais avaliaram a mineralogia de solos de diferentes minerais de origem, incluindo rochas eruptivas básicas, intrusivas ácidas e sedimentares, de diferentes regiões do Brasil.

Os valores de DMC determinados para esses minerais foram sempre maiores no horizonte subsuperficial dos solos analisados (Quadro 2). Verificou-se clara tendência de o solo mais evoluído (LVwf) apresentar os maiores cristais de Ct e Hm, o que se deve provavelmente às condições ambientais apropriadas (topografia e drenagem) e à menor quantidade de inibidores de cristalização, como a MOS (discutido posteriormente).

Matéria orgânica

O teor de C no horizonte superficial decresceu na ordem MTf > NVef > LVef < LVwf, sendo, no geral, semelhante à tendência observada para o horizonte B (Quadro 3). Os maiores teores de C e N detectados nos perfis da posição mais baixa da paisagem podem ser explicados pela menor drenagem desses perfis, quando comparados aos Latossolos, o que pode retardar a taxa de decomposição de compostos orgânicos.

Após a desmineralização das amostras com solução de HF (10 %, v/v), a concentração de C e N aumentou na ordem de 10 a 20 vezes, sendo a recuperação maior nos horizontes superficiais (Quadro 3). Nos Latossolos, o CR variou entre 45 e 65 % e foi inferior ao observado em NVef e MTf, o que sugere que em LVwf e LVef a sorção da MOS na superfície dos minerais é um mecanismo de retenção mais relevante. Isso se deve ao fato de

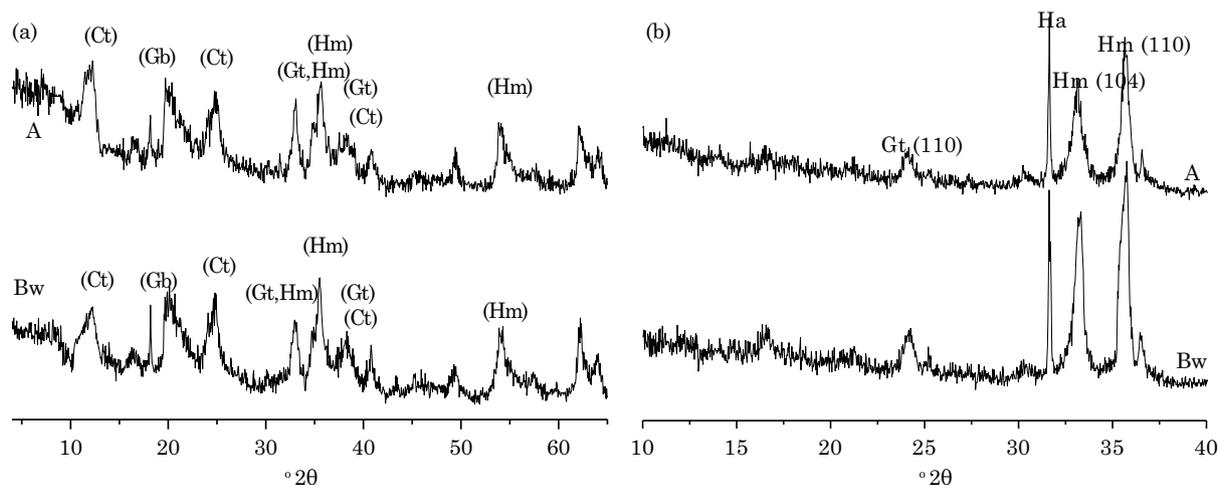


Figura 1. Difratogramas de raios X dos horizontes A e Bw de fração argila total de LVef (a) e óxidos de Fe concentrados de LVef (b). Ct: caulinita, Gb: gibbsita, Gt: goethita, Hm: hematita e Ha: halita.

Quadro 3. Carbono, nitrogênio e relação C/N antes e após a desmineralização, percentuais de C e N recuperados, intensidades relativas dos espectros de FTIR, índice de aromaticidade e relação $I_{C=C} / I_{C-O}$ dos solos

Atributo	LVwf		LVef		NVef		MTf	
	A	Bw	A	Bw	A	Bt	A	Bt
C (g kg ⁻¹)	21,6 ± 1,3	8,2 ± 0,6	22,2 ± 0,8	5,8 ± 0,2	31 ± 1,7	16,3 ± 0,8	34,3 ± 2,2	13,4 ± 0,7
N (g kg ⁻¹)	1,7 ± 0,1	0,9 ± 0	2,1 ± 0,1	0,5 ± 0,1	2,9 ± 0,3	1,8 ± 0,1	3,2 ± 0,2	1,6 ± 0,1
C/N	12,7 ± 0,3	9,1 ± 0,3	10,6 ± 0,4	0,5 ± 1,3	10,7 ± 0,8	9,1 ± 0,3	10,7 ± 1,3	8,4 ± 0,3
C _{HF} (g kg ⁻¹)	298 ± 3	189 ± 2	250 ± 1	124 ± 3	360 ± 2	179 ± 3	393 ± 5	162 ± 2
N _{HF} (g kg ⁻¹)	26,7 ± 1,7	11,9 ± 1,2	23,8 ± 0,5	10,7 ± 1,6	33,8 ± 1,0	19,4 ± 1,7	36,5 ± 2,7	19,3 ± 0,6
C/N _{HF}	11,1 ± 0,7	15,9 ± 0,6	10,5 ± 0,3	11,6 ± 0,7	10,7 ± 0,5	9,2 ± 0,9	10,8 ± 1,2	8,4 ± 0,4
CR (%)	56,7 ± 0,4	46,1 ± 0,3	65,2 ± 0,5	46,4 ± 0,2	86,2 ± 0,5	82,4 ± 0,7	86,9 ± 0,9	75,2 ± 0,5
NR (%)	64,7 ± 0,5	26,4 ± 0,2	65,6 ± 0,4	46,4 ± 0,3	86,4 ± 0,6	81,1 ± 0,3	86,7 ± 0,6	74,5 ± 0,7
Intensidade relativa FTIR cm ⁻¹								
2920 (%)	4,2	4,8	4,6	8,1	5,1	5,1	5,7	4,2
1710 (%)	20,2	18,0	15,8	12,3	19,3	14,0	19,0	13,9
1630 (%)	32,4	39,5	27,4	37,9	29,8	44,6	29,5	33,6
1540 (%)	12,2	14,4	9,2	10,9	10,9	13,4	9,6	10,1
1383 (%)	10,6	7,8	9,9	11,4	12,4	7,6	9,6	9,2
1245 (%)	7,4	6,6	9,9	2,4	7,6	3,8	9,0	5,5
1075 (%)	13,0	9,0	23,1	17,1	14,9	11,5	17,5	23,5
R $I_{C=C} / I_{C-H}$	4,3	5,3	3,0	3,7	3,4	6,7	2,6	4,9
R $I_{C=C} / I_{C-O}$	1,6	3,5	0,9	1,5	1,5	2,2	1,1	1,0

C_{HF}, N_{HF} e C/N_{HF}: carbono, nitrogênio e relação C/N após desmineralização com HF (10 %, v/v); Cr e Nr: percentuais de C e N recuperados após a desmineralização; R $I_{C=C} / I_{C-H}$: índice de aromaticidade; e R $I_{C=C} / I_{C-O}$: relação entre a intensidade a 1630 e 1075.

que, quando ocorre a dissolução dos minerais, esses compostos hidrofílicos e de baixo peso molecular são solubilizados (Dick et al., 2005), ocasionando menor taxa de recuperação de C e N. O maior teor de argila e de óxidos de Fe nos Latossolos pode explicar a maior proporção desses agregados organominerais, também já observado por outros autores (Schöning et al., 2005; Eusterhues et al., 2003).

Nos espectros de FTIR da MOS, as principais bandas de absorção observadas foram: duas bandas em 2920 e 2850 cm⁻¹, em razão do estiramento C–H de alifáticos; 1710 cm⁻¹, estiramento C–O de carboxilas; 1630 cm⁻¹, atribuída à vibração C=C de grupos aromáticos; 1540 cm⁻¹, referente à deformação N–H e ao estiramento C=N; 1245 cm⁻¹, por causa do estiramento C–O e da deformação OH do grupo carboxílico e 1075 cm⁻¹, atribuída à ligação C–O de carboidratos (C-O-Alquil). As intensidades relativas calculadas para esses grupos da MOS são apresentadas no quadro 3.

O índice de aromaticidade $I_{C=C}/I_{C-H}$, calculado para a MOS após a desmineralização, variou de 3,0 a 6,6, sendo sempre maior em subsuperfície (Quadro 3). O maior caráter aromático em profundidade pode ser atribuído ao efeito de concentração, resultado do aporte menor de biomassa em relação aquele da superfície, e

à translocação de compostos aromáticos ao longo do perfil. Essa translocação deve-se à funcionalização hidrofílica desses compostos conferida por grupos carboxílicos e nitrogenados (Kalbitz et al., 2000). Resultados semelhantes também foram observados em Cambissolos e Neossolos, desenvolvidos de rochas eruptivas do sul do Brasil (Potes et al., 2010).

No MTf, o aumento da intensidade relativa dos grupos C-O-Alquil (estruturas do tipo carboidrato) no horizonte Bt pode ser explicado pelo padrão estrutural (blocos angulares grandes) associado ao gradiente textural entre os horizontes. Essas características condicionam maior retenção de água nesse solo, que pode ocasionar a preservação seletiva de grupos orgânicos mais lábeis (I_{1075}) e menor enriquecimento relativo de grupos aromáticos (I_{1630}), conforme indica o aumento da relação $I_{C=C}/I_{C-O}$ (Quadro 3).

Efeito da matéria orgânica no diâmetro médio do cristal dos minerais da fração argila

Dos atributos relacionados à MOS, somente quatro apresentaram correlação significativa com o DMC dos minerais da fração argila pela análise de redundância canônica (RDA): teor de C e de N das amostras de solo e a intensidade relativa dos grupos carboxila (I_{1710}) e C-O-Alquil (I_{1075}).

A proporção da variância do DMC dos minerais explicada pelas variáveis predictoras X (atributos da MOS) foi de 80,61 %, distribuída em um espaço de ordenação com quatro eixos canônicos; no entanto, apenas os dois primeiros eixos serão apresentados em razão do fato de que sozinhos esses representam mais de 75 % dessa variância (Figura 2). Por sua vez, a proporção não canônica da variância foi de 19,39 %, que representa o percentual de contribuição de outros atributos do solo no DMC desses minerais. Esses outros atributos podem estar relacionados com as condições ambientais, como o relevo, que possuem influência sobre o grau de evolução dos solos e a morfologia dos perfis. Diferenças na morfologia e no tamanho dos agregados, ocasionadas pelas diferenças geomorfológicas (Quadro 1), podem influenciar o fluxo hídrico dentro dos perfis e a dissolução dos minerais.

A posição inversa dos atributos de MOS com o DMC dos óxidos de Fe e da Ct em relação ao eixo 1 do diagrama de ordenação da RDA (Figura 2), implica na existência de uma correlação negativa entre esses conjuntos de variáveis. Dessa forma, quanto maiores os teores de C e N e maior a proporção de grupos carboxílicos e C-O-Alquil na MOS, menores são, no geral, os valores de DMC desses minerais. Entretanto, essa correlação negativa é mais forte entre os atributos de MOS e DMC dos óxidos de Fe do que com o DMC da Ct, em razão da maior proximidade desses conjuntos de variáveis com o eixo 1 e de sua posição inversa em relação à origem da RDA. Comportamento diferente foi observado para o DMC da Gb (002) (Figura 2), sugerindo menor influência da MOS na diminuição do DMC desse mineral nos solos analisados.

Os íons carboxilatos podem formar complexos de esfera interna por meio da troca de ligantes de

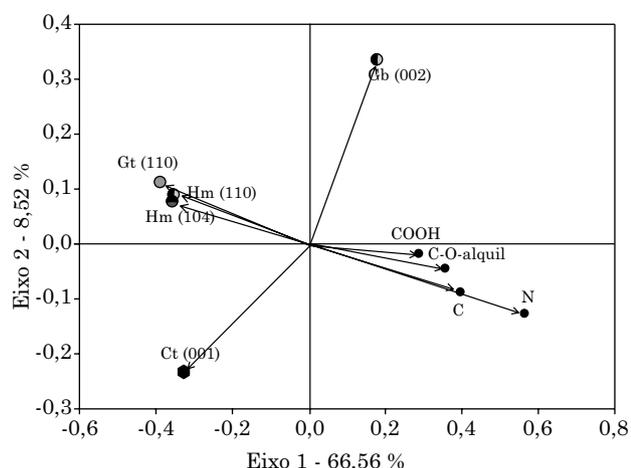


Figura 2. Ordenação pelo método de componentes principais dos valores de Y preditos pelo modelo de regressão e dos escores de ordenação das variáveis X pela análise de redundância canônica.

superfície, com os óxidos de Fe, contribuindo assim para a sua dissolução. Por sua vez, o efeito de grupos C-O-Alquil e N-Alquil no DMC pode ser resultante de um processo contínuo de dissolução/precipitação, em razão da interação desses grupos com a superfície do mineral, como também por um bloqueio dos eixos de crescimento do cristal (Omoike e Chorover, 2006). A interação entre os grupos C-O-Alquil e N-Alquil e os óxidos de Fe ocorre por meio do par de elétrons isolados dos átomos de O e N; essa pode ocorrer por meio do mecanismo de troca de ligantes, troca aniônica e por meio de interações não coulombicas (Deng e Dixon, 2002; Schöning et al., 2005).

O efeito da MOS sobre a variação do DMC das argilas, como já abordado, não foi o mesmo para todos os minerais analisados (Figura 3). Correlacionando-se os valores originais transformados de Y com os valores preditos de Y pelo modelo estatístico, observou-se que o efeito desses atributos da MOS foi mais pronunciado sobre a variação do DMC da Hm (104 e 110) e Gt (110) do que da Ct (001); para a Gb (002), não houve significância no ajuste do modelo (considerando-se $p < 0,05$).

O coeficiente de determinação (R^2) das regressões (Figura 3) informa que 80 % da variação do DMC foram explicados pelo modelo para a Ct (001), dentro dos 80,61 % da variância total expostos pelo espaço canônico de ordenação (atributos da MOS). Para a Hm (104 e 110) e Gt (110), os coeficientes foram de 95,7, 85,6 e 81,4 %, respectivamente.

A alteração significativa no DMC dos óxidos de Fe e a não significativa no DMC da Gb pode ser explicada pela maior afinidade dos ligantes orgânicos pelo Fe do que pelo Al (Stumm e Morgan, 1996) e pela capacidade do Fe em sofrer alterações do seu estágio de oxidação em razão da sua natureza como metal de transição. Sendo assim, a MOS atuando enquanto acceptora e doadora de elétrons poderia estar também contribuindo na dissolução do mineral por meio de reações redox.

A maior influência da MOS sobre os óxidos de Fe também pode ser por causa da expressiva densidade de grupos hidroxilas monocoordenadas nesses minerais, ao contrário do que se observou na superfície planar da Gb, que permite maior interação dos grupos orgânicos com o mineral e formação de complexos de esfera interna na Hm e Gt. Esses complexos são responsáveis pela fragilização das ligações metal-oxigênio da estrutura cristalina, o que ocasiona a dissolução do mineral (Stumm, 1992; Omoike e Chorover, 2006; Mikutta et al., 2011; Henneberry et al., 2012; Heckman et al., 2013). Entretanto, para a Gb, é possível que outros fatores ambientais, além da MOS, possuam também efeito sobre o DMC.

O maior grau de empacotamento da estrutura da Hm (compartilhamento de faces e arestas entre octaedros) em relação ao da Gt pode também

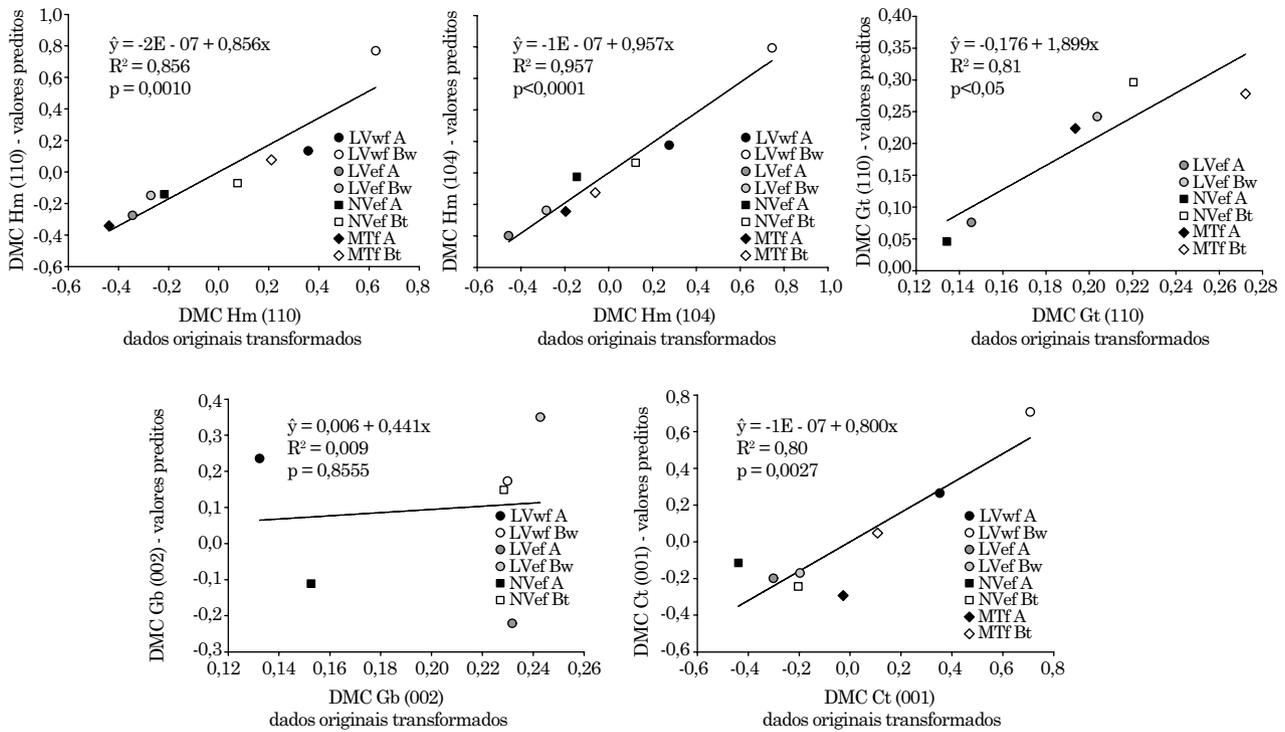


Figura 3. Regressão linear entre os valores originais padronizados de DMC e os valores de DMC preditos pela análise de redundância canônica (RDA), utilizando-se as variáveis teor de C e de N, intensidade relativa dos grupos COOH (1710 cm⁻¹) e C-O-Alquil (1075 cm⁻¹) como matriz de variáveis predictoras.

determinar menor estabilidade, por causa das tensões existentes entre os cátions metálicos que coordenam as estruturas (Costa e Bigham, 2009). Essa característica pode causar maior suscetibilidade ao mecanismo de dissolução-precipitação da MOS pela Hm ($R^2 = 0,96$ e $0,86$ para Hm (110) e (104)) do que pela Gt ($R^2 = 0,81$). O produto de solubilidade (K_{ps}) da Gt é de aproximadamente 10^{-42} , muito inferior ao K_{ps} da ferridrita (10^{-37}), que é a forma precursora da Hm (Lindsay, 1979). Esses valores indicam maior facilidade de formação da Gt em ambientes pedogenéticos.

O maior R^2 para as correlações envolvendo a Hm do que em comparação com a Ct (Figura 3) sugere que esses óxidos são mais suscetíveis à alteração na cristalinidade do que os filossilicatos. Isso se deve à cinética mais rápida de formação desses óxidos e à maior interação entre os ligantes orgânicos e a superfície do mineral (Stumm, 1992; Costa et al., 1999). De maneira análoga à Gb, os elementos presentes na Ct apresentam apenas um estado de oxidação sob condições ambientais.

As correlações entre as quatro variáveis descritoras - X com os dois eixos canônicos de ordenação indicam que o grau de relacionamento é maior com o eixo 1 do que com o eixo 2, para os atributos analisados (Quadro 4). A partir de seus coeficientes de correlação com os eixos canônicos 1 e 2, pode-se verificar que o atributo de maior importância

na variação do DMC dos minerais foi a intensidade relativa de C-O-Alquil (35,1 % no eixo 1 e 45,6 % no eixo 2), seguido pelos teores de N (24,7 % no eixo 1 e 31,6 % no eixo 2) e C (22,2 % no eixo 1 e 16,3 no eixo 2) e pela intensidade relativa de carboxilas (18,0 % no eixo 1 e 6,6 % no eixo 2) (Quadro 4).

Como o espaço de ordenação (Figura 2) é representado apenas pelos eixos 1 e 2 (eixos principais) e contém 75,08 % (66,56 % no eixo 1 e 8,52 % no eixo 2) dos 80,61 % da variância total, que é explicado pelos quatro atributos da MOS, pode-se inferir que, dentro desse percentual, os grupos C-O-Alquil explicam 27,2 % da variação do DMC dos minerais da fração argila, seguido pelo teor de N (19,1 %) e C (16,2 %) e pelas carboxilas (12,6 %).

Micromorfologia e interação organo-mineral

Os elementos C, Al, Si e Fe encontram-se distribuídos uniformemente no microagregado de argila da amostra de LVef Bw (Figuras 4a, 4b, 4c, 4d, 4e), conforme apresentado pelo mapeamento elementar realizado por meio da técnica de MEV - EDX, não podendo ser identificada a presença de sítios preferenciais de interação entre C e Fe ou C e Al nessa resolução. Entretanto, nas subfiguras 4f, 4g e 4h (maior magnificação de uma seção do mesmo agregado), observou-se a presença de três sítios mais claros, permitindo a detecção de diferença de densidade atômica no material.

Quadro 4. Correlação entre variáveis independentes e os eixos canônicos de ordenação e a proporção da variância explicada por cada variável X

Variável preditora	Coeficiente de correlação com o eixo canônico		Percentual da variável para a composição do eixo		Proporção da variância total %
	Eixo 1	Eixo 2	Eixo 1	Eixo 2	
Carboxila	0,34	-0,04	18,0	6,6	12,5
C-O-Alquil	0,67	-0,28	35,1	45,6	27,2
C	0,43	-0,1	22,2	16,2	16,2
N	0,47	-0,2	24,7	31,6	19,1

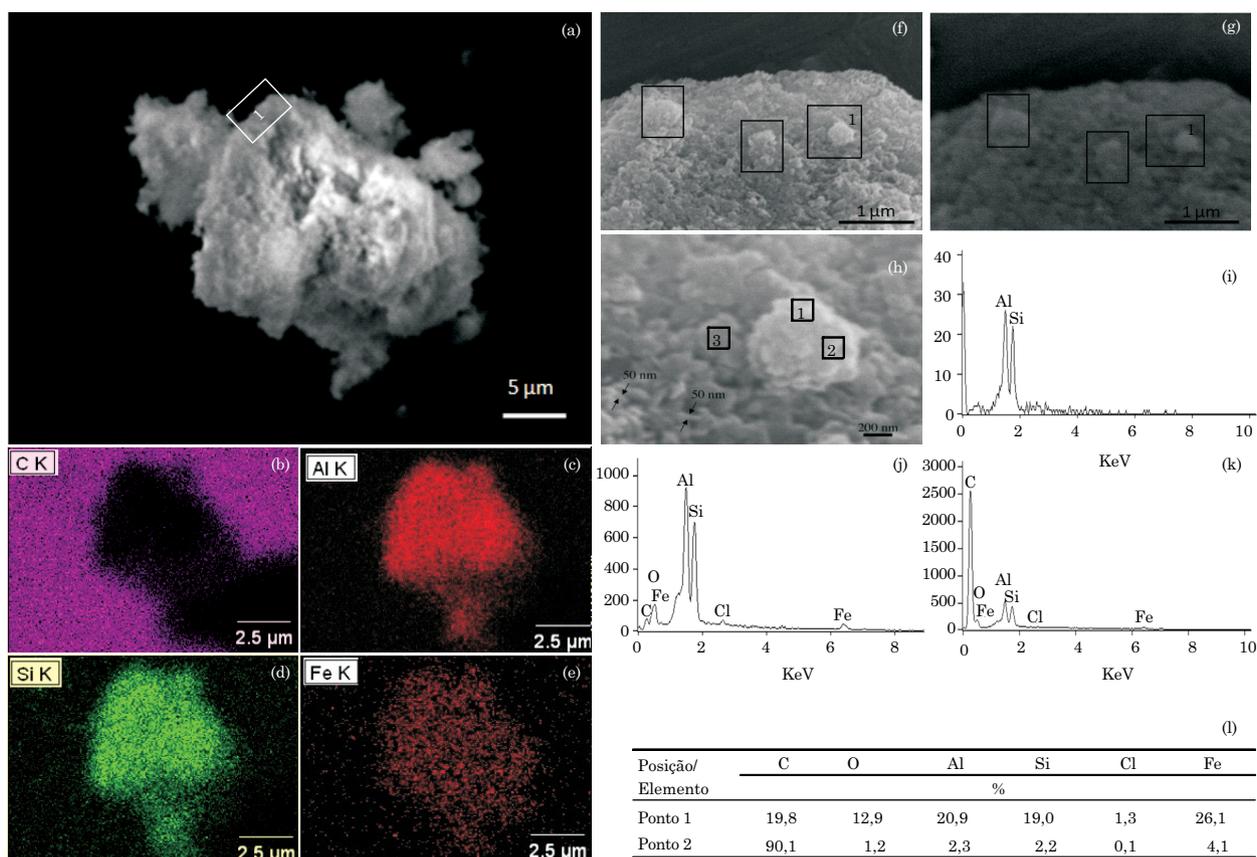


Figura 4. (a) Micrografia de um microagregado da fração argila do horizonte Bw do LVEf por emissão de elétrons secundários; (b), (c), (d) e (e): mapa microquímico por EDX do agregado de A para os elementos C, Al, Si e Fe, respectivamente, a partir da emissão elétrons retroespalhados e deslocamento de elétron da camada eletrônica K dos elementos; (f) e (g): ampliação da seção 1 de (a) realizada por emissão de elétrons secundários e retroespalhados, respectivamente; (h): ampliação da seção 1 de (f) e (g), observada por elétrons retroespalhados; (i), (j) e (k): espectros de EDX para as posições 1, 2 e 3, respectivamente, de (h); e (l): proporção dos elementos analisados por EDX das posições 2 e 3 de (h).

Foram selecionados três sítios para análises microquímicas por EDX, dois deles sobre a estrutura granular de maior densidade (pontos 1 e 2) e o outro sobre a superfície mais escura (ponto 3) (Figura 4). Os espectros de EDX desses sítios (Figuras 4i, 4j, 4k) indicaram diferença de proporção de C, Fe e Al entre as regiões de maior e menor densidade. A proporção

de C foi superior na superfície de menor densidade (ponto 3), o que era esperado por causa da menor densidade atômica desse elemento.

Nos pontos 1 e 2 (Figuras 4i, 4j), a proporção de Al é superior a de Si, sugerindo a presença de cristais de Gb. Não foram identificadas bandas referentes ao C nesses pontos, possivelmente pela

menor ocorrência de interações entre a MOS e a essa classe de minerais. Esse resultado encontra-se em acordo com o observado anteriormente, ou seja, com a não existência de correlação significativa entre os grupos da MOS e o DMC da Gb.

No ponto 3 (Figura 4k), a proporção dos elementos Al e Si é mais semelhante entre si, o que corresponde possivelmente à presença de Ct, pois nesse mineral a relação molar entre Al e Si é de 1:1. A expressiva banda de C nesse espectro de EDX sugere a ocorrência de interações entre esse mineral e MOS, o que evidencia a influência dos compostos orgânicos no DMC, conforme verificado pela correlação significativa entre esses atributos com a Ct. As possíveis interações do C com o Fe não puderam ser verificadas, dada à menor proporção do elemento nessa amostra e possibilidade de sombreamento de ambas as bandas no espectro.

CONCLUSÕES

Os atributos de MOS foram responsáveis pela maior parte da variância do DMC dos minerais da fração argila.

O teor de C e o de N e a intensidade relativa dos grupos C-O-Alquil e carboxilas da MOS foram as variáveis que apresentaram correlação negativa com o DMC da Hm, Gt e Ct. Para os óxidos de Fe, esse efeito foi mais pronunciado do que para a Ct. Isso provavelmente se deve à maior proporção de hidroxilas reativas e à possibilidade de dissolução via processos redox, no caso do Fe.

Para a Gb, não houve efeito significativo dos atributos de MOS sobre o DMC, em razão, possivelmente, da maior proporção dos grupos hidroxilas duplos coordenados que diminuem a possibilidade de interações com a MOS.

REFERÊNCIAS

- Braga JM. Avaliação de fertilidade do solo (análise química) - Parte I. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa; 1980.
- Chatterjee D, Datta SC, Manjaiah KM. Clay carbon pools and their relationship with short-range order minerals: avenues to mitigate climate change? *Curr Sci*. 2013;105:1404-10.
- Chefetz B, Hatcher P, Hadar Y, Chen Y. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. *J Environ Qual*. 1996;25:776-85.
- Costa ACS, Bigham JM, Rhoton FE, Traina SJ. Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil. *Clays Clay Miner*. 1999;47:466-73.
- Costa ACS, Bigham JM. Óxidos de Ferro. In: Melo VF, Alleoni LRF, editores. *Química e mineralogia do solo: Parte I - Conceitos básicos*. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do solo; 2009. p.505-72.
- Deng Y, Dixon JB. Soil organic matter and organic-mineral interactions. In: Schulze DG, editor. *Soil mineralogy with environmental applications*. Madison: Soil Science Society of America; 2002. p.69-104.
- Dick DP, Gonçalves CN, Dalmolin RSD, Knicker H, Klamt E, Kögel-Knabner I, Simoes ML, Martin-Neto L. Characteristics of soil organic matter of different Brazilian Ferralsols under native vegetation as a function of soil depth. *Geoderma*. 2005;124:319-33.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Manual de métodos de análise de solo*. 2ª. ed. rev. atual. Rio de Janeiro: 1997.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Sistema brasileiro de classificação de solos*. 3ª. ed. Rio de Janeiro: 2013.
- Enya OO, Omueti JAI, Akinbola GE. Particle size and free iron oxides distribution along two toposequences in south western Nigeria. *Cont J Agron*. 2011;5:22-31.
- Essington ME, Nelson JB, Holden WL. Gibbsite and goethite solubility: the influence of 2-ketogluconate and citrate. *Soil Sci Soc Am J*. 2005;69:996-1008.
- Eusterhues K, Rumpe C, Kleber M, Kogel-Knabner I. Stabilisation of soil organic matter by interactions with minerals as revealed by mineral dissolution and oxidative degradation. *Org Geochem*. 2003;34:1591-600.
- Gee GW, Bauder JW. Particle-size analysis. In: Klute A, editor. *Methods of soil analysis. Physical and mineralogical methods*. Madison: American Society of Agronomy; 1986. Pt 1. p.383-412.
- Ghidin A, Melo VF, Lima VC, Lima JMJC. Toposequências de Latossolos originados de rochas balsáticas no Paraná. I - Mineralogia da fração argila. *R Bras Ci Solo*. 2006;30:293-306.
- Gonçalves CN, Dalmolin RSD, Dick DP, Knicker H, Klamt E, Kögel-Knabner I. The effect of 10% HF treatment in the resolution of CPMAS 13C NMR spectra and on the quality of organic matter in Ferralsols. *Geoderma*. 2003;116:373-92.
- Heckman K, Grandy AS, Gao X, Keiluweit M, Wickings K, Carpenter K, Chorover J, Rasmussen G. Sorptive fractionation of organic matter and formation of organo-hydroxy-aluminum complexes during litter biodegradation in the presence of gibbsite. *Geochim Cosmochim Acta*. 2013;121:667-83.
- Henneberry YK, Kraus TEC, Nico PS, Horwath WR. Structural stability of coprecipitated natural organic matter and ferric iron under reducing conditions. *Org Geochem*. 2012;41:81-9.
- Herrmann L, Anongrak N, Zarei M, Schuler U, Spohrer K. Factors and processes of gibbsite formation in Northern Thailand. *Catena*. 2007;71:279-91.
- Inda Junior AV, Kämpf N. Variabilidade de goethita e hematita via dissolução redutiva em solos de região tropical e subtropical. *R Bras Ci Solo*. 2005;29:851-66.
- Kalbitz K, Solinger S, Park JH, Michalzik B, Matzner E. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review. *Soil Sci*. 2000;165:277-304.
- Kämpf N, Curi N. Argilominerais em solos brasileiros. *Tópicos Ci Solo*. 2003; 3:1-54.
- Kämpf N, Dick DP. Óxidos de ferro em Cambissolos Brunos no Rio Grande do Sul e Sul de Minas Gerais. *R Bras Ci Solo*. 1984;8:183-8.

- Kämpf N, Schwertmann U. The 5M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. *Clays Clay Miner.* 1982;30:401-8.
- Lima HN, Mello JWV, Schaefer CEGR, Ker JC. Mineralogia e química de três solos de uma topossequência da bacia sedimentar do Alto Solimões, Amazônia. *R Bras Ci Solo.* 2006;30:59-68.
- Lindsay WL. *Chemical equilibria in soils.* New York: Wiley-Interscience; 1979.
- Maack R. *Geografia física do Estado do Paraná.* Curitiba: Imprensa Oficial; 2002.
- Mckeague JA. *Manual on soil sampling and methods of analysis.* Ottawa: Canadian Society of Soil Science; 1978.
- Mehra OP, Jackson ML. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clay Miner.* 1960;7:317-27.
- Melo VF, Fontes NPF, Novais RF, Singh B, Schaefer CEGR. Características dos óxidos de ferro e alumínio de diferentes classes de solos. *R Bras Ci Solo.* 2001b;25:19-32.
- Melo VF, Singh B, Schaefer CEGR, Novais RF, Fontes MPF. Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich Brazilian soils. *Soil Sci Soc Am J.* 2001a;65:1324-33.
- Mikutta R, Zang U, Chorover J, Haumaier L, Kalbitz K. Stabilization of extracellular polymeric substances (*Bacillus subtilis*) by adsorption to and coprecipitation with Al forms. *Geochim Cosmochim Acta.* 2011;75:3135-54.
- Norrish K, Taylor M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. *J Soil Sci.* 1961;12:294-306.
- Omoike A, Chorover J. Adsorption to goethite of extracellular polymeric substances from *Bacillus subtilis*. *Geochim Cosmochim Acta.* 2006;70:827-38.
- Potes ML, Dick DP, Dalmolin RSD, Knicker H, Rosa AS. Matéria orgânica em Neossolo de altitude: influência do manejo da pastagem na sua composição e teor. *R Bras Ci Solo.* 2010;34:23-32.
- Schöning I, Knicker H, Koegel-Knabner I. Intimate association between O/N-lakyl carbon and iron oxides in clay fractions of forest soils. *Org Geochem.* 2005;36:1378-90.
- Schwertmann U, Taylor RM. Iron oxides. In: Dixon JB, Weed SB, editors. *Minerals in soil environments.* 2nd. ed. Madison: Soil Science Society of America; 1989. p.379-438. (Book Serie, 1).
- Silva Neto LF, Inda AV, Bayer C, Dick DP, Tonin AT. Óxidos de ferro em Latossolos tropicais e subtropicais brasileiros em plantio direto. *R Bras Ci Solo.* 2008;32:1873-81.
- Singh B, Gilkes RJ. Concentration of iron oxides from soil clays by 5 M NaOH treatment: The complete removal of sodalite and kaolin. *Clay Miner.* 1991;26:463-72.
- Stumm W. *Chemistry of the solid-water interface.* New York: John Wiley; 1992.
- Stumm W, Morgan JJ. *Aquatic chemistry, chemical equilibria and rates in natural waters.* New York: John Wiley & Sons; 1996.
- Wattel-Koekkoek EJW, Buurman P, van der Plicht J, Wattel E, van Breemen N. Mean residence time of soil organic matter associated with kaolinite and smectite. *Eur J Soil Sci.* 2003;54:269-78.
- Wiseman CLS, Püttmann W. Soil organic carbon and its sorptive preservation in central Germany. *Eur J Soil Sci.* 2005;56:65-76.