

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

ALINI TAICHI DA SILVA MACHADO

Atributos químicos e mineralógicos de uma cronosequência em sistema de
plantio direto de LATOSSOLOS VERMELHOS férricos

Maringá
2013

ALINI TAICHI DA SILVA MACHADO

Atributos químicos e mineralógicos de uma cronosequência em sistema de plantio direto de LATOSSOLOS VERMELHOS férricos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia do Departamento de Agronomia, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Agronomia

Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

Orientador: Antonio Carlos Saraiva da Costa

Maringá
2013

FOLHA DE APROVAÇÃO

ALINI TAICHI DA SILVA MACHADO

Atributos químicos e mineralógicos de uma cronossequência em sistema de plantio direto de LATOSSOLOS VERMELHOS férricos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia do Departamento de Agronomia, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Agronomia pela Comissão Julgadora composta pelos membros:

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Valdomiro Severino de Souza Junior
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof. Dr. Marcelo Augusto Batista
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia
Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa
Universidade Estadual de Maringá

Aprovada em: 25 de fevereiro de 2013.

Local de defesa: Sala de reuniões, Bloco J-45, campus da Universidade Estadual de Maringá.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas oportunidades e pela saúde para desenvolver meu trabalho.

Aos meus pais, Adhais e Doraci, pelo carinho e por me ensinar que a busca pelo conhecimento nunca deve acabar.

Ao professor Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa, pela orientação, confiança, ensinamentos transmitidos e exemplo de profissionalismo e amor à pesquisa.

Ao Engenheiro Agrônomo Dr. Ivan Granemann de Souza Junior, pelas sugestões e atenção durante todo o desenvolvimento do meu trabalho.

Ao meu marido Julio Cezar, pelo companheirismo e apoio em todos os momentos.

Ao amigo Filipe, pela amizade, compreensão e ajuda no meu trabalho.

Aos alunos de pós-graduação e graduação Cesar Vilar, Rodolfo, Adriele, Patrícia e Cesar Castro pelo convívio e ajuda prestado.

A todos os professores do Curso de Pós-graduação em Agronomia, que contribuíram para a minha formação e realização deste trabalho.

Aos funcionários do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, em especial Érika e Reinaldo, pela atenção, amizade e serviços prestados.

À Fundação Araucária (Protocolo 19008/2011) e ao CNPq (Processos 475030/2008-7 e 485221/20-12-8), pelo financiamento parcial do projeto e pela concessão de bolsa de estudo.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa de estudo.

À Universidade Estadual de Maringá, pela minha formação e pelo curso de Pós-Graduação.

Ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa - COMCAP pelo fornecimento de equipamento para as análises.

EPÍGRAFE

Sei que o meu trabalho é uma gota no oceano,
mas sem ele o oceano seria menor.
(MADRE TEREZA DE CALCUTÁ)

BIOGRAFIA

ALINI TAICHI DA SILVA MACHADO, filha de Adhais Oliveira Machado e Doraci Moreira da Silva, nascida na cidade de Maringá, Estado do Paraná, no dia 23 de fevereiro de 1987. Em dezembro de 2010, graduou-se em Agronomia pela Universidade Estadual de Maringá (UEM). Em março de 2011, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Agronomia da UEM, em Nível de Mestrado, área de concentração de Solos e Nutrição de Plantas.

Atributos químicos e mineralógicos de uma cronosequência em sistema de plantio direto de LATOSSOLOS VERMELHOS férricos

RESUMO

O novo ambiente químico criado após a passagem de sistema natural (Mata) para sistemas agrícolas, dentre eles o plantio direto, altera os atributos químicos, físicos e biológicos, principalmente em superfície. Todas essas novas condições podem levar a alterações nos minerais presentes nos solos. Existe pouca informação na literatura sobre mudanças nos atributos mineralógicos da superfície de solos tropicais, com o tempo de plantio direto. O objetivo deste trabalho foi avaliar os atributos químicos e mineralógicos e as alterações na mineralogia da fração argila de Latossolos Vermelhos férricos em uma cronosequência de sistema de plantio direto (PD). Amostras de solo de três perfis derivados de basalto de 5, 10 e 20 anos de implantação de plantio direto foram coletadas em 9 profundidades diferentes para avaliação dos atributos. A mesma amostragem foi feita em área próxima, sob Mata natural, para comparação dos atributos analisados. As alterações nas propriedades químicas e mineralógicas da fração argila do solo com o tempo foram investigadas usando análises químicas, difração de raios-X e análise térmica. Os valores de acidez ativa e potencial diminuíram com o tempo de plantio direto. O teor de bases e carbono orgânico não apresentaram correlação com o tempo do manejo. O conteúdo de óxidos de ferro livre (Fe_d) e a proporção de óxidos de Fe livre / óxidos de Fe total (Fe_t) diminuíram com o estágio de desenvolvimento plantio direto, enquanto os óxidos de Fe e Al pouco cristalinos apresentaram uma tendência oposta. Não houve diferença qualitativa entre os tempos de manejo e a mineralogia. Quantitativamente, o teor de minerais de argila do tipo 2:1 aumentou, enquanto a gibbsita diminuiu com o aumento da idade do plantio direto, na fração argila fina. Esta mesma fração apresentou maior quantidade de hematita quando comparada com argila total. Goethita foi detectada apenas na fração argila fina.

Palavras-chave: Minerais de argila. Pedoambiente. Óxidos de ferro. Atributos químicos. Atributos mineralógicos. Solos tropicais.

Chemical and mineralogical attributes of a chronosequence under no-tillage system of ferric Red Latosols.

ABSTRACT

The new chemical environment created after changing from a natural (Natural forest) to an agricultural system, among them the no-tillage, changes the chemical, physical and biological attributes, especially in the soil surface. All these new conditions may lead to changes in the minerals present in soils. There is little information in the literature on changes in surface mineralogical attributes of tropical soils, along the time of no-tillage. The objective of this work was to evaluate the chemical and mineralogical characteristics and changes in the clay mineralogy of a ferric Red Oxisols in a chronosequence of no-tillage system (NT). Soil samples from three profiles derived from basalt of 5, 10 and 20 years of implementation of no-tillage were collected at nine different depths to evaluate the attributes. The same sampling was taken in a closed area under natural forest, to compare the analyzed attributes. The changes in the chemical and mineralogical attributes of the soil clay fraction along the time of no-tillage were investigated using chemical and thermal analysis and X-ray diffraction. The values of active and potential acidity decreased along the time of no-tillage. The bases and organic carbon content were not correlated with the time of implementation of the management system. The free iron oxides (Fe_d) content and the free iron oxides / total iron oxides (Fe_t) ratio decreased with no-tillage development stage, while poorly crystalline Fe and Al oxides showed an opposite trend. There was no qualitative difference between time of implementation of the management system and mineralogy. Quantitatively, in the fine clay fraction, the 2:1 clay minerals content increased, while gibbsite content decreased with time of implementation of the no-tillage system. This same fraction had higher amounts of hematite compared to the total clay. Goethite was detected only in the fine clay fraction.

Keywords: Clay minerals. Pedoenvironment. Iron oxides. Chemical attributes. Mineralogical attributes. Tropical soils.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Teores de areia, silte e argila e relação silte/argila dos LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão	31
Tabela 2	Valores de pH em água e KCl, soma de bases (SB) e capacidade de troca catiônica a pH 7,0 (CTC) e efetiva (CTCe), teores de alumínio, hidrogênio+alumínio, cálcio, magnésio, potássio, fósforo, carbono, saturação por bases (V%) e saturação por alumínio (m%)	35
Tabela 3	Teores de Fe e Al extraídos por ataque sulfúrico (Fe_t e Al_t), por ditionito-citrato-bicarbonato (Fe_d e Al_d), por oxalato ácido de amônio (Fe_o e Al_o) e relações pedogênicas (Fe_d/Fe_t e Fe_o/Fe_d) das frações argila total e fina de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão	42
Tabela 4	Concentração de maghemita (Mgh), hematita (Hem), goethita (Goe), relação Hem/Hem+Goe e substituição isomórfica (SI) calculada por difratograma de raios-X nos óxidos de ferro concentrados das frações argila total e fina de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão	53
Tabela 5	Diâmetro médio do cristalito (DMC) da hematita (Hem), goethita (Goe), maghemita (Mgh) e gibbsita (Gib) calculadas com base nos difratogramas de raios-X obtidos dos óxidos de ferro concentrados e argila desferrificada das frações argila total e fina de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão	56
Tabela 6	Valores de susceptibilidade magnética (χ_{BF}) e frequência dependente da susceptibilidade magnética (χ_{FD}) da terra fina seca ao ar (TFSA), areia, silte e argila dos LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão	58
Tabela 7	Susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) e frequência dependente da susceptibilidade magnética (χ_{FD}) da fração argila fina de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão	60
Tabela 8	Susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) e frequência dependente da susceptibilidade magnética (χ_{FD}) das frações argila total e fina após concentração dos óxidos de ferro ($NaOH\ 5\ mol\ L^{-1}$) e dissolução da maghemita ($NaOH\ 5\ mol\ L^{-1} + 1.8\ mol\ L^{-1}\ H_2SO_4$) de LATOSSOLOS	63

VERMELHOS de Campo Mourão	
Tabela 9 Concentrações de gibbsita, caulinita e argilominerais do tipo 2:1 calculadas por DRX e análise térmica na fração argila desferrificada das frações argila total e fina de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão	65
Tabela 10 Diâmetro médio do cristalito (DMC) da gibbsita (Gib) e da caulinita (Cau), calculadas com base nos difratogramas de raios-X das frações argila total e fina de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão	70

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 Capacidade de troca catiônica (CTC) e teor de carbono orgânico de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão. PD 5 - sistema de plantio direto de 5 anos; PD 10 - sistema de plantio direto de 10 anos; PD 20 - sistema de plantio direto de 20 anos 39
- Figura 2 Relação entre ferro total (Fe_t) e teor de ferro de minerais 2:1 (Fe_t-Fe_d) das frações argila total e fina, na camada de 0-5 cm, de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão. * - significativo a 5% de probabilidade; NS - não significativo 43
- Figura 3 Difractogramas de raios-X da fração areia de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão. Cau, caulinita; Gib, gibbsita; Qzo, quartzo; Hem, hematita; Ana, anatásio; Mgt, magnetita. PD 5 - sistema de plantio direto de 5 anos; PD 10 - sistema de plantio direto de 10 anos; PD 20 - sistema de plantio direto de 20 anos 46
- Figura 4 Difractogramas de raios-X da fração areia aquecida a 450°C de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão. Cau, caulinita; Qzo, quartzo; Hem, hematita; Ana, anatásio. PD 5 - sistema de plantio direto de 5 anos; PD 10 - sistema de plantio direto de 10 anos; PD 20 - sistema de plantio direto de 20 anos 47
- Figura 5 Difractogramas de raios-X da fração silte de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão. Cau, caulinita; Gib, gibbsita; Qzo, quartzo; Ana, anatásio; Hem, hematita; Mgt, magnetita. PD 5 - sistema de plantio direto de 5 anos; PD 10 - sistema de plantio direto de 10 anos; PD 20 - sistema de plantio direto de 20 anos 49
- Figura 6 Difractogramas de raios-X da fração argila de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão. Cau, caulinita; Gib, gibbsita; Qzo, quartzo; Ana, anatásio; Hem, hematita; Rut, rutilo; Mgh, maghemita. PD 5 - sistema de plantio direto de 5 anos; PD 10 - sistema de plantio direto de 10 anos; PD 20 - sistema de plantio direto de 20 anos 50

Figura 7 Difrátogramas de raios-X dos óxidos de ferro concentrados nas profundidades de 0-5 e 100-150 cm da fração argila total de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão. Hem = hematita; Ana = anatásio; Sil = silício; Mgh = maghemita; PD 5 = plantio direto de 5 anos; PD 10 = plantio direto de 10 anos; PD 20 = plantio direto de 20 anos	51
Figura 8 Difrátogramas de raios-X dos óxidos de ferro concentrados nas profundidades de 0-5 e 100-150 cm da fração argila fina de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão. Goe = Goethita; Hem = hematita; Ana = anatásio; Sil = silício; Mgh = maghemita; PD 5 = plantio direto de 5 anos; PD 10 = plantio direto de 10 anos; PD 20 = plantio direto de 20 anos	52
Figura 9 Relação entre diâmetro médio de partícula e valores de frequência dependente da susceptibilidade magnética (χ_{FD}). SPD 5 - sistema de plantio direto de 5 anos; SPD 10 - sistema de plantio direto de 10 anos; SPD 20 - sistema de plantio direto de 20 anos	61
Figura 10 Difrátogramas de Raios-X referente aos óxidos de Fe concentrados da fração argila total nas profundidades de 0-5 e 100-150 cm de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão após dissolução seletiva da maghemita. - Hem = hematita	64
Figura 11 Difrátogramas de raios-X da fração argila desferrificada e tratada com potássio, submetidas a 25°C (a), a 350°C (b) e a 550°C (c), e tratadas com magnésio a 25°C (d) e saturadas com etileno-glicol (e), na profundidade de 0-5 cm da argila total de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão. (HE: minerais com hidróxi-alumínio entre camadas; Cau: caulinita; Gib: gibbsita; Ana: anatásio; PD 5 - sistema de plantio direto de 5 anos; PD 10 - sistema de plantio direto de 10 anos; PD 20 - sistema de plantio direto de 20 anos)	67
Figura 12 Difrátogramas de raios-X da fração argila fina desferrificada e tratada com potássio, submetidas a 25°C (a), a 350°C (b) e a 550°C (c), e tratadas com magnésio a 25°C (d) e saturadas com etileno-glicol (e), na profundidade de 0-5 cm da argila fina de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão. (HE: minerais com hidróxi-alumínio entre camadas; Cau: caulinita; Gib: gibbsita; Ana: anatásio; PD 5 - sistema de plantio direto de 5 anos; PD 10 -	

sistema de plantio direto de 10 anos; PD 20 - sistema de plantio direto de 20
anos.) 68

LISTA DE ABREVIATURAS

PD	-	Sistema de plantio direto
PD 5	-	Sistema de plantio direto com 5 anos
PD 10	-	Sistema de plantio direto com 10 anos
PD 20	-	Sistema de plantio direto com 20 anos
TFSA	-	Terra fina seca ao ar
CTC-CO	-	Capacidade de troca catiônica dos colóides orgânicos
CTC-CI	-	Capacidade de troca catiônica dos colóides inorgânicos
MO	-	Materia orgânica
SB	-	Soma de bases
CTC	-	Capacidade de troca catiônica a pH 7,0
CTCe	-	Capacidade de troca catiônica efetiva
V%	-	Saturação por bases
m%	-	Saturação por alumínio
Fe _t	-	Teor de ferro total
Fe _d	-	Teor de óxidos de ferro livre
Fe _o	-	Teor de óxidos de ferro pobremente cristalinos
Al _t	-	Teor de alumínio total
Al _d	-	Teor de alumínio livre
Al _o	-	Teor de alumínio pobremente cristalino
SI	-	Substituição isomórfica de ferro por alumínio nos óxidos de ferro
χ_{BF}	-	Susceptibilidade magnética por unidade de massa
χ_{FD}	-	Frequência dependente da susceptibilidade magnética
Mgh	-	Maghemita
Mgt	-	Magnetita
Hem	-	Hematita
Goe	-	Goethita
Cau	-	Caulinita
Gib	-	Gibbsita
Qzo	-	Quartzo

Ana - Anatásio
Rut - Rutilo
Sil - Silício
DMC - Diâmetro médio do cristalito perpendicular ao plano hkl

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1 Latossolos	3
2.2 Mineralogia de solos tropicais	5
2.2.1 Minerais de argila silicatados	7
2.2.2 Óxidos de ferro	8
2.2.3 Óxidos de Alumínio	13
2.3 Sistema de plantio direto	14
2.3.1 Histórico do plantio direto no Brasil	14
2.3.2 Características do plantio direto	16
2.3.3 Matéria orgânica no plantio direto.....	18
2.4 Estudos de solos em cronosequência	19
3 MATERIAL E MÉTODOS	21
3.1 Área experimental.....	21
3.2 Amostragem de solo	22
3.3 Análise granulométrica.....	22
3.4 Análise química de rotina	22
3.5 Separação e preparo das frações	23
3.6 Separação das frações argila total e fina.....	24
3.7 Determinação dos teores de ferro e alumínio total (Fe_t e Al_t)	25
3.8 Determinação dos teores de ferro e alumínio livres (Fe_d e Al_d)	25
3.9 Dissolução da matéria orgânica na argila desferrificada	26
3.10 Determinação das formas de baixa cristalinidade (Fe_o e Al_o)	26
3.11 Concentração dos óxidos de ferro das frações argila.....	26
3.12 Dissolução seletiva da maghemita.....	27
3.13 Difractometria de Raios – X (DRX).....	27
3.14 Quantificação dos óxidos de ferro presentes na fração argila	28
3.15 Quantificação dos minerais de argila 2:1, caulinita e gibbsita presentes na fração argila	29
3.16 Determinação do grau de substituição isomórfica (SI) de Fe por Al.....	29

3.17 Determinação da dimensão média dos cristais (DMC)	30
3.18 Determinação da susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF})	31
3.19 Análises estatísticas	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1 Análise granulométrica dos solos	33
4.2 Análise química dos solos	35
4.3 Mineralogia dos solos	40
4.3.1 Análises químicas	40
4.3.2 Difractometria de Raios-X (DRX) dos solos	47
4.3.3 Porcentagem e diâmetro médio do cristalito dos óxidos de ferro na argila total e fina	54
4.3.4 Susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}).....	59
4.3.5 Minerais de argila	67
5 CONCLUSÕES	74
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76
APÊNDICE	89

1 INTRODUÇÃO

O Estado do Paraná apresenta grande importância no cenário nacional agrícola, sendo o segundo maior produtor de soja, além de estar entre os maiores estados produtores de trigo, milho e cana-de-açúcar. Este cenário atual é resultante da adoção de novas técnicas agrícolas, as quais permitiram, após longo período de intensa degradação do solo, o cultivo com menores impactos ao ambiente e maiores produções.

Práticas conservacionistas, dentre elas o sistema de plantio direto (PD), surgiram com o objetivo inicial de diminuir o processo de perda de solo por erosão, através da mínima mobilização do solo e manutenção dos resíduos vegetais em superfície.

A adoção deste sistema de manejo tem como resultados aumento no teor de matéria orgânica do solo, aumento da fauna e da biomassa microbiana, teores dos nutrientes, principalmente os macronutrientes, e diminuição da acidez, importante em solos altamente intemperizados.

Segundo Febrapdp (2012), estima-se que, no Brasil, cerca de 32 milhões de hectares sejam cultivados no PD, aumentando a cada ano a adoção deste sistema, principalmente em novas áreas de produção agrícola, como no cerrado brasileiro e norte do país. Porém, áreas com maiores tempos de implantação desse sistema estão localizadas no Paraná, estado responsável pela geração e difusão do sistema. Essas áreas são de suma importância para estudos da influência do PD nos atributos químicos e mineralógicos, pois possuem áreas com mais de 30 anos de implantação do sistema.

Os Latossolos são a classe de solo mais amplamente distribuída pelo Brasil, ocupando cerca de 50% do território nacional, apresentando alguns solos baixa fertilidade natural, mas boas condições para o desenvolvimento da agricultura pois são solos profundos (mais de 2 metros de profundidade). A mineralogia desses solos é composta por minerais característicos de estágio final do intemperismo, como caulinita, gibbsita, hematita, goethita e maghemita.

O ambiente de formação dos minerais do solo, como material de origem e clima, bem como os atributos químicos, como pH, teor de matéria orgânica, teor de bases, atividade do alumínio, entre outros, podem determinar o tipo de mineral formado ou até mesmo promover alterações nos minerais já existentes, por dissolução e/ou complexação. Práticas de manejo do solo utilizadas na agricultura, como o plantio direto, alteram o equilíbrio na solução, criando

um novo ambiente químico com características diferentes ao anterior (Mata ou sistema de manejo convencional do solo), alterando seus atributos químicos e mineralógicos, devido ao novo microambiente formado nas camadas superficiais no sistema de plantio direto.

Vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos para avaliar o efeito do sistema de plantio direto nos atributos químicos do solo; porém, pouco se sabe sobre a influência desse sistema na mineralogia de solos anteriormente manejados sob sistema de preparo convencional.

O presente trabalho teve como objetivos caracterizar os atributos físicos, químicos e mineralógicos da fração argila dos solos em sistema de plantio direto ao longo do tempo e avaliar a influência da adoção do sistema de plantio direto na mineralogia da fração argila (total ou fina), principalmente em superfície.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 LATOSSOLOS

Os Latossolos compreendem uma classe de solos altamente intemperizados, característicos de regiões de clima tropical e subtropical, ocupando extensa área do território brasileiro, sendo aproximadamente 50% (Oliveira, 2008).

São solos evoluídos e profundos (maior que 2 metros), geralmente distribuídos em relevo plano ou suavemente ondulado, de coloração relativamente homogênea com matizes avermelhadas e/ou amareladas. Apresentam distribuição mais ou menos uniforme de argila ao longo do perfil, elevada estabilidade de agregados e baixo conteúdo de silte em relação à argila (KER,1995). Segundo Kellogg (1949), esses solos apresentam baixa relação sílica/óxidos, baixa capacidade de troca, baixo conteúdo de minerais primários, baixo conteúdo de constituintes solúveis e alto grau de estabilidade de agregados. Porém, apresentam boa estrutura para serem cultivados e boas propriedades físicas, respondendo a aplicação de fertilizantes com altas produtividades.

São solos bem drenados, com horizonte B com teores de argila constantes ao longo do perfil (TOGNON, 1997). O horizonte característico é o B latossólico, que, segundo Embrapa (2006), apresenta espessura mínima de 50 cm, textura mais fina que franco arenosa, com baixos teores de silte, de maneira que a relação silte/argila seja menor que 0,7.

Os Latossolos são constituídos por material mineral em estágio avançado de intemperismo, com baixos teores ou ausência de minerais primários, o que confere a esses solos baixa capacidade de troca catiônica. Devido às intensas alterações sofridas durante o processo de formação, tendem a ser homogêneos quanto as suas características químicas, físicas e mineralógicas. São considerados solos de mineralogia relativamente simples.

Na sua fração grosseira (silte e areia) prevalece quartzo, com menores quantidades de muscovita e alguns feldspatos potássicos quando derivados de rochas ácidas. Magnetita e ilmenita com pequena proporção de quartzo prevalecem quando se desenvolvem a partir de rochas básicas, com destaque para o basalto, no caso do Brasil. A magnetita pode ser importante fonte de elementos traços. Na fração argila, sua composição mineralógica é basicamente de minerais de argila 1:1 (caulinita), óxidos de ferro e alumínio (gibbsita,

goethita, hematita e maghemita), e minerais primários mais resistentes (KER, 1995), pois os elementos mais solúveis, como cátions básicos e sílica, são lixiviados. Os óxidos de ferro são minerais que refletem o ambiente em que foram formados, e devido a isto são relacionados aos estudos da influência dos ambientes na mineralogia em Latossolos (FONTES & WEED, 1991).

Menores proporções de vermiculita com hidróxi entre camadas, illita, anatásio, rutilo, maghemita e mesmo halóisita, também são constatados com frequência em determinados Latossolos.

Ainda que a mineralogia básica da fração argila seja constituída principalmente de caulinita, gibbsita, goethita e hematita, a proporção entre estes componentes é bastante variável, podendo ocorrer Latossolos extremamente intemperizados (oxídicos), inclusive eletropositivos em subsuperfície (comuns no Planalto Central) até aqueles mais caulíníticos em outras áreas do Brasil.

Quanto à dominância mineral na fração argila, Lima (1980) classificou os Latossolos em: a) Latossolos com predominância de caulinita e gibbsita; b) Latossolos com predominância somente de caulinita; c) Latossolos com predominância de caulinita e presença de minerais 2:1.

Dentro dessa classe, existe uma ampla variação quanto à fertilidade, ocorrendo Latossolos eutróficos até alumínicos, sendo os primeiros mais comuns nas regiões de clima seco, ou em solos derivados de rochas básicas (OLIVEIRA, 2008). Independente do grande grupo o qual os Latossolos estão classificados, quando bem manejados são solos muito produtivos.

Formados a partir de uma grande diversidade de materiais de origem, os Latossolos de coloração avermelhada com teores de ferro obtidos por ataque sulfúrico entre 8 e 18% são denominados VERMELHO-ESCUROS (LE). Em razão disso, são de fertilidade e textura muito variadas, sendo encontrados solos distróficos, álicos e eutróficos e de textura que vai de franco arenosa a muito argilosa, constituindo-se, pois, em uma classe relativamente heterogênea nestes aspectos e constituem-se, juntamente com os LATOSSOLOS VERMELHOS e VERMELHO-AMARELOS, uma das principais classes de solos utilizadas com agricultura tecnificada, destacando-se soja, trigo, milho, feijão, café, cana-de açúcar, etc.

2.2 MINERALOGIA DE SOLOS TROPICAIS

O ferro constitui cerca de 1,9% da litosfera, sendo o metal mais abundante depois do alumínio (6,5%) e do silício (21,2%) (OLIVEIRA, 2008) e está presente no solo, dissolvido ou organicamente complexado, dentro das estruturas cristalinas de uma grande variedade de minerais, a maioria silicatos ou óxidos.

Em condições climáticas subtropicais e tropicais úmidas, o intemperismo de rochas básicas compostas por minerais como olivina, piroxênio e anfibólios pode originar solos argilosos com elevado conteúdo de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio. Estes óxidos e hidróxidos podem ocorrer sob a forma de materiais amorfos até minerais altamente cristalinos. Devido a sua abundância e diversidade em grau de cristalinidade, os óxidos de ferro e alumínio apresentam influência nas propriedades físicas e químicas dos solos, sendo inclusive seu teor usado como característica diferencial de classes de solos como Latossolos (POMBO et al., 1982).

O processo de intemperismo dos minerais primários promove a formação de novas estruturas, de tamanho bem menor, que são denominados minerais secundários (FASSBENDER, 1982; BRADY, 1983). Os minerais secundários podem ser divididos em silicatos e não silicatos, dependendo da presença do silício em sua estrutura. Em relação aos minerais silicatados, os de maior ocorrência na fração argila dos solos pertencem à classe dos filossilicatos, sendo compostos por folhas octaédricas e tetraédricas (JACKSON, 1965).

A fração argila é considerada a mais importante nos solos, devido a sua atividade, resultante de seus componentes, os quais são portadores de cargas, que lhe confere grande plasticidade, propriedade de troca dos íons interlamelares e, em alguns casos, expansibilidade (FASSBENDER, 1982). Pelo tamanho extremamente reduzido, as partículas de argila expõem grande área superficial (BRADY & BUCKMAN, 1983; McBRIDE, 1989).

A mineralogia de solos tropicais, como Latossolos, é bem simples, predominando argilominerais do tipo 1:1 (caulinita) e óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, pois, durante o processo de intemperismo, os elementos mais solúveis, como o silício, vão sendo removidos da solução, permanecendo os menos solúveis, como ferro e alumínio. Este fato explica a presença de minerais de ferro e alumínio, como goethita, hematita e gibbsita, respectivamente, em grandes quantidades na fração argila de solos altamente intemperizados (SCHAEFER et al., 2008). Em estudos realizados em Argissolos pertencentes ao Grupo Bauru, Coelho &

Vidal-Torrado (2003) constataram que a caulinita, hematita, goethita, gibbsita e anatásio são os principais constituintes da fração argila desses solos.

Esses minerais têm como características: o estado coloidal com presença de cargas elétricas de superfície que possibilitam a adsorção de íons e a retenção de água; apresentam plasticidade e pegajosidade; são suscetíveis aos processos de dispersão e floculação; variam de volume conforme a umidade; e desempenham importante papel na cor e agregação dos solos (FITZPATRICK & SCHWERTMANN, 1982).

No processo de intemperismo dos minerais de argila, as cargas permanentes vão diminuindo ao passo que vão se formando cargas variáveis, as quais são dominantes em solos altamente intemperizados, conferindo baixa capacidade de troca catiônica (AGBENIN & RAIJ, 1999). Dependendo da natureza destas cargas elétricas, os minerais da fração argila são divididos em dois grupos: a) cargas negativas permanentes: composto por minerais como esmectita, vermiculita e minerais com grupamentos hidroxila entre camadas; b) cargas negativas e positivas dependentes de pH: caulinita, hematita, goethita e gibbsita (FASSBENDER, 1982; BRADY & BUCKMAN, 1983; FONTES et al., 2001).

As cargas permanentes são formadas na estrutura de alguns minerais secundários e não sofrem alterações com as condições do ambiente (SPOSITO, 2008). A formação desse tipo de carga ocorre devido às substituições isomórficas do Si da folha tetraédrica e/ou o Al da folha octaédrica por outros íons de tamanho semelhante, como Fe ou Mg (BRADY & BUCKMAN, 1983; FONTES et al., 2001). A substituição de um íon de maior valência por um íon de menor valência (por exemplo, Si^{+4} substituído por Al^{+3}) deixa um excesso de cargas negativas e é responsável pelas cargas negativas associadas aos diversos minerais secundários do tipo 2:1 (FASSBENDER, 1982; BRADY & BUCKMAN, 1983, FONTES et al., 2001).

Outra fonte de carga negativa nos minerais do solo ocorre nas arestas quebradas das folhas tetraédricas e octaédricas, nas bordas de minerais como a caulinita e na superfície dos óxidos de Fe e de Al, que também possuem hidroxilas expostas. Dependendo da natureza do mineral e do pH do meio, o hidrogênio dessas hidroxilas se dissocia e a superfície coloidal é mantida com carga negativa.

2.2.1 Minerais de argila silicatados

Os minerais de argila silicatados são classificados em três tipos, de acordo com o número de folhas tetraédricas e octaédricas combinadas, podendo ser 1:1, 2:1 e 2:1 com grupamento hidroxila entrecamada (SPOSITO, 2008).

A composição dos minerais 2:1 consiste em uma folha de octaedros de Al intercalada por duas de tetraedros de Si. Os principais exemplos desta classe de mineral que ocorrem no solo são vermiculita e esmectita (FASSBENDER, 1982; BRADY & BUCKMAN, 1983; SCHULZE, 1989). Dentro deste grupo de minerais, há uma subdivisão conforme a capacidade de expansão, sendo os expansíveis representados pela esmectita, de expansibilidade limitada pela vermiculita e não expansíveis pela illita (FASSBENDER, 1982, BRADY & BUCKMAN, 1983). Em solos tropicais muito intemperizados como os Latossolos, estes minerais são dificilmente encontrados, principalmente porque as condições não favorecem sua estabilidade (KITTRICK, 1969). Em geral, estes minerais são encontrados em solos pouco evoluídos em que prevalecem altas relações Si/Al e altas concentrações de bases (WOLLAST, 1967).

Os minerais 2:1 com hidroxí entrecamadas, representados pela sigla VHE ou EHE, correspondem às vermiculitas e esmectitas com hidroxí de alumínio (Al-hidroxí) entrecamadas, respectivamente, que são comumente encontradas em solos ácidos e intemperizados. Sua estrutura química é constituída por duas camadas de tetraedros de Si, unidas por uma de octaedro de Al (dioctaedral) ou de Fe (forma reduzida) e Mg (trioctaedral), diferenciada da estrutura da vermiculita pela presença de polímeros nas entrecamadas (SCHULZE, 1989). A distribuição desses minerais é, frequentemente, maior em superfície, decrescendo em profundidade (BARNHISEL & BERTSCH, 1989). Este mineral é comumente encontrado em solos ácidos onde os polímeros na entrecamada aumentam sua estabilidade aos processos de intemperismo, mantendo as estruturas unidas, dificultando o processo de dissolução (HARRIS et al., 1988; COMERFORD et al., 1990).

Dentre os minerais 1:1, a caulinita é o principal representante, presente em solos altamente intemperizados dos trópicos úmidos (JUO, 1980; CURI; FRANZMEIER, 1984; SINGH & GILKES, 1991; MELO et al., 2001). Sua estrutura é composta de uma folha tetraédrica de silicatos com folhas octaédricas de alumínio unidas por pontes de hidrogênio entre o oxigênio basal dos tetraedros e as oxidrilas da folha octaédrica (DIXON, 1989; FASSBENDER, 1982; BRADY & BUCKMAN, 1983; SCHULZE, 1989). Nesses minerais,

não ocorre expansão e não há acesso de cátions e água entre as camadas. Estes minerais apresentam pouca ou nenhuma substituição isomórfica, resultando em baixa CTC (FASSBENDER, 1982; SCHULZE, 1989; MCBRIDE, 1994), onde o valor médio é $10 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (MONIZ, 1972). Sua área superficial específica é restrita às faces externas, que, aliado a pouca carga do mineral, se traduz em reduzida capacidade adsortiva de cátions (BRADY & BUCKMAN, 1983).

Quando visto com um microscópio eletrônico de varredura, a caulinita geralmente aparece como estruturas hexagonais. Porém, segundo Melo et al. (2001), as caulinitas de solos apresentam formas diferentes da hexagonal, devido à interferência de outros minerais, matéria orgânica e íons da solução. Estes autores relataram que quanto menor a interferência de partículas orgânicas e minerais, maior é o crescimento do mineral.

Segundo Corrêa et al. (2008), a variação na morfologia das caulinitas pode ocorrer segundo o material de origem, estando relacionada ao estágio de evolução desses solos. De acordo com os autores, um maior grau de intemperismo e, conseqüentemente, maior desgaste das caulinitas, pode ser a principal razão de sua forma esférica.

Quanto a sua origem, a caulinita surge pela alteração de uma variedade de minerais primários como os feldspatos e micas em diferentes condições ambientais. Porém, são comumente encontradas em ambientes de clima seco e quente com drenagem ilimitada, mas não com excessiva lixiviação de sílica além de baixo pH.

2.2.2 Óxidos de ferro

Solos altamente intemperizados resultam na acumulação de minerais não silicatados como os óxidos (MONIZ, 1972). Os óxidos de ferro presentes nos solos podem ser minerais primários, como a magnetita, encontrada frequentemente na fração silte e areia de alguns solos, ou ainda minerais secundários resultado do intemperismo de minerais primários ricos em ferro. A formação dos óxidos de ferro pode ocorrer por diferentes mecanismos. Segundo Bigham et al. (2002), podem ser divididos em três tipos: a) pelo intemperismo de minerais primários; b) da mineralização do ferro pela atividade bacteriana; c) pela remobilização do ferro no sistema.

A estrutura básica dos óxidos de ferro é um octaedro, em que cada átomo de ferro está coordenado por seis oxigênios, ou por íons O^{2-} e OH^- . O Fe^{3+} pode ser substituído parcialmente por outros cátions metálicos de raio iônico similar, como o Al^{3+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} sem alterar a sua estrutura, formando fases sólidas (SCHWERTMANN & CORNELL, 1991). Os mais estáveis e encontrados frequentemente nos solos são a goethita, magnetita, hematita, ferrihidrita e maghemita (SCHWERTMANN, 1991). Estes minerais não apresentam carga estrutural devido às substituições isomórficas, possuindo apenas carga de superfície, resultando em baixa CTC no pH do solo em que se encontram (McBRIDE, 1994; FONTES et al., 2001).

Schwertmann & Taylor (1989) estudaram os diferentes óxidos de ferro que podem ocorrer no solo e suas características. A goethita (α - $FeOOH$) e hematita (α - Fe_2O_3) são os minerais de maior ocorrência em solos intemperizados das regiões tropicais e subtropicais e, geralmente, ocorrem associados (SPOSITO, 2008). Esses óxidos de Fe, normalmente, determinam a cor e influenciam a estrutura e reações de troca iônica dos solos. A presença da goethita no solo é constatada pela sua coloração amarelada. Já a hematita confere ao solo uma coloração avermelhada. (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989; MELO et al., 2001). Hematita e goethita, apesar de serem consideradas termodinamicamente estáveis em ambientes oxidantes, quando colocadas em condições redutoras, sofrem redução, e este ferro reduzido e solúvel pode ser redistribuído no interior do solo ou dentro da paisagem, e a re-oxidação desse ferro origina novos óxidos de ferro de cristalinidade bastante variável (SCHWERTMANN & KÄMPF, 1983).

A ferrihidrita é um mineral precursor da hematita (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989), encontrado em ambientes com alta atividade do ferro em solução e rico em matéria orgânica. Este mineral é um óxido de Fe hidratado ($2,5Fe_2O_3 \cdot 4,5H_2O$), que apresenta 17% de água estrutural (JACKSON, 1979). Devido a sua natureza metaestável, a presença significativa de ferrihidrita é característica de solos pouco intemperizados ou pedoambientes em que sua transformação em óxidos estáveis, como a hematita, é inibida ou retardada (KÄMPF & CURI, 2000). Os principais agentes inibitórios da cristalização da ferrihidrita são representados pela matéria orgânica e pelos fosfatos e silicatos solúveis (SCHWERTMANN, 1985). Inda Júnior et al. (2007), estudando solos da região tropical e subtropical, verificaram que estabilidade dos complexos organo-minerais estava diretamente relacionada aos teores de carbono orgânico e à mineralogia da fração argila. Portanto, práticas de manejo que afetam o teor de carbono orgânico trarão alterações em relação ao complexo organo-mineral do solo.

A hematita se forma pela combinação de processos de desidratação e rearrajamento interno de agregados de ferrihidrita (FISCHER & SCHWERTMANN, 1975). A goethita é formada em detrimento da hematita em ambientes de baixa concentração de ferro (material de origem pobre neste elemento ou pela lenta liberação do ferro), baixa temperatura, alta umidade do solo e presença de material orgânico, uma vez que estes impedem a formação da ferrihidrita (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989).

Mesmo que a ferrihidrita seja formada nestas condições, sua desidratação é retardada pela baixa temperatura, favorecendo a formação da goethita pelo processo de dissolução-precipitação (COSTA & BIGHAM, 2008). A goethita possui cor amarela até marrom, e não apresenta caráter magnético, contendo 62,8% de ferro. Com aquecimento em temperaturas entre 250 e 350 °C, a goethita se transforma em hematita. Em razão de coexistirem frequentemente em muitos solos, a distribuição da goethita e hematita é bastante variável.

Outro óxido de ferro presente em solos é a lepidocrocita, que se constitui em um óxido de ferro mal cristalizado cuja presença está associada aos primeiros estádios de intemperismo, bem como às condições redutoras e ambientes hidromórficos (SCHWERTMANN & KÄMPF, 1983).

Os óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio são importantes indicadores pedogenéticos por terem sua formação influenciada pelas condições do ambiente e por persistirem por longo tempo no solo (KÄMPF & CURI, 2000). Até mesmo em microambientes, como os criados por adoção de novos sistemas de manejo, são sensíveis às diferenças entre as populações dos óxidos e hidróxidos de ferro, sendo relevante nos estudos desses minerais nesses ambientes (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989). Condições pedoambientais como temperatura e umidade do solo, pH, Eh, concentração e tipo de íons, concentração e oxidação do ferro, podem alterar o tipo, distribuição e quantidade dos óxidos de ferro no solo (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1989).

Segundo Schwertmann & Taylor (1989) em ambientes aeróbios, o modelo de formação dos óxidos de ferro prevê que estes minerais apresentam alta estabilidade termodinâmica e baixa solubilidade, persistindo no solo por longo período. Entretanto, aumento nos teores de matéria orgânica, umidade e atividade microbiana, como no plantio direto, favorece os principais mecanismos de dissolução e remobilização dos óxidos de ferro no ambiente pedogênico, os quais incluem reações de redução e complexação (SCHWERTMANN, 1991), cuja intensidade é dependente das condições hidrológicas, principalmente chuva, temperatura e água armazenada.

Estudos em Latossolos desenvolvidos por Inda Júnior & Kampf (2005) mostraram o comportamento diferenciado de populações de goethitas e hematitas nesses solos. As goethitas se mostraram mais heterogêneas quanto à substituição por Al^{3+} , morfologia e cristalinidade, ao passo que a população de hematita apresentou-se mais homogênea. Segundo esses autores, a menor variação dos atributos da hematita se deve a maior especificidade dos fatores encontrados no ambiente de formação deste mineral em relação à goethita, que é mais sensível às mudanças do meio. Outros minerais comuns nesses solos, como a caulinita e gibbsita, também apresentam variações em seus atributos cristalográficos em pedoambientes específicos (CURI & FRANZMEIER, 1984, PEDROTTI et al., 2003).

O tipo e a quantidade dos óxidos potencialmente reativos predominantes no solo, como os óxidos de ferro, a remobilização ou depleção dos óxidos de ferro pedogênicos, as relações entre os teores de ferro relativos a totalidade dos óxidos de ferro pedogênicos e dos pobremente cristalinos, bem como sua relação com os teores de carbono orgânico e de frações da matéria orgânica, devem ser as variáveis mais afetadas pelas condições de manejo empregadas no solo.

O teor e a proporção dos óxidos de ferro, além da forma e o tamanho do cristal destes minerais, são influenciados pelo ambiente de formação. A relação entre o ambiente e as propriedades da hematita e goethita refletem, portanto, as variações das condições ambientais, confirmando o caráter indicador pedoambiental dos óxidos de ferro (SCHWERTMANN, 1985; KÄMPF & CURI, 2000). As diversidades ambientais conferem populações de goethitas e hematitas com distintos graus de cristalinidade.

Dentre os atributos desses minerais, a cristalinidade pode ser afetada pela substituição isomórfica do Fe^{3+} por Al^{3+} na estrutura do mineral. Isto ocorre devido uma contração na cela unitária decorrente do menor raio iônico do Al^{3+} em relação ao Fe^{3+} (NORRISH & TAYLOR, 1961). Este fenômeno também determina uma maior estabilidade dos cristais às reações redutivas, consequência do estado de oxidação constante do alumínio (INDA JÚNIOR et al., 2005).

Outro atributo dos óxidos de ferro, susceptível aos fatores do ambiente de formação dos minerais, é a área superficial específica, a qual depende das condições de formação dos cristais. Por exemplo, ambientes com alta taxa de crescimento do cristal e com baixas temperaturas podem conduzir à formação de cristais mal ordenados e com alta área de superfície específica. O contrário ocorre em ambientes com baixas taxas de crescimento dos cristais e altas temperaturas. A área superficial específica tem influência na reatividade dos

óxidos de ferro, pois a quantidade dos grupos funcionais existentes na superfície desses minerais, que interagem com as espécies solúveis e gases, estão intimamente ligados a esse atributo (CORNELL & SCHWERTMANN, 1996).

Os minerais ferrimagnéticos presentes no solo de maior importância são a magnetita e a maghemita (MAHER, 1986). A magnetita é principalmente originária de rochas magmáticas básicas, permanecendo como mineral primário nas frações areia e silte do solo (MULLINS, 1977; COSTA et al., 1999). Mediante aquecimento a aproximadamente 250°C sob condições oxidantes, a magnetita transforma-se em maghemita (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989). A maghemita é um mineral ferrimagnético que ocorre em solos tropicais e subtropicais juntamente com outros óxidos de ferro como a goethita e a hematita, em especial naqueles formados a partir de rochas vulcânicas básicas (RESENDE et al., 1985 e 1986; FONTES & WEED, 1991; COSTA et al., 1999). Costa et al. (1999), trabalhando com amostras de solo oriundas de rochas basálticas nos Estados do Paraná e São Paulo, encontraram em muitas destas amostras teores de minerais ferrimagnéticos (maghemita e magnetita) próximos a 50% do teor total de óxidos de ferro destes solos.

A gênese da maghemita pode estar associada à oxidação da magnetita ou mesmo a partir de transformações da lepidocrocita (TAYLOR & SCHWERTMANN, 1974) ou estar vinculada ao efeito do fogo (SCHWERTMANN & FITZPATRICK, 1992; SCHWERTMANN & LATHAM, 1986), por meio de transformações de outros minerais em presença de matéria orgânica. Schwertmann & Fechter (1984) obtiveram maghemitas a partir do aquecimento de goethita sintética com alta substituição por alumínio em presença de sacarose, a qual foi empregada como representante da matéria orgânica.

A quantificação destes minerais ferrimagnéticos pode ser feita por DRX ou por medidas de susceptibilidade magnética, sendo esta a mais utilizada devido a sua maior sensibilidade em detecção, mesmo em pequenas quantidades dos minerais no solo (DEARING, 1999).

2.2.3 Óxidos de Alumínio

O óxido de alumínio mais comum em solos é a gibbsita [α -Al(OH)₃] (MONIZ, 1972; SHULZE, 1989) sendo um dos principais componentes de solos altamente intemperizados (HSU, 1989; SHULZE, 1989), podendo também ser encontrado em solos mais jovens, como Cambissolos, quando originadas do intemperismo dos feldspatos. Além da gibbsita, há que considerar a presença de óxidos de alumínio mal cristalizados cujos teores podem ser avaliados por meio da extração do alumínio com oxalato ácido de amônio (PARFITT & CHILDS, 1988).

A gibbsita ocorre geralmente associada à caulinita. Sua estabilidade é encontrada em pH 5,2 (LINDSAY, 1979) e tende a ser encontrada quando o processo de intemperismo e lixiviação são intensos. Quando bem cristalizada, a gibbsita apresenta a forma de placas hexagonais, mas devido às limitações causadas pelos processos pedogenéticos, pode também ser encontrada na forma prismática (TAIT et al., 1983; HSU, 1989). Mesquita Filho & Torrent (1993), trabalhando em solos do cerrado brasileiro, verificaram que as gibbsitas apresentavam-se como cristais subarredondados de 50 a 100 nm de diâmetro, com área superficial calculada de 58 m² g⁻¹.

A formação da caulinita e gibbsita em Latossolos do Brasil foi discutida em uma revisão feita por Schaefer et al. (2008). Segundo os autores, a gibbsita pode ser formada por dois mecanismos: a) por meio da rápida dissolução na fase inicial do intemperismo de minerais alumino-silicatados como os feldspatos; b) por meio do intenso e longo intemperismo do solo incluindo a dissolução da caulinita (dessilicatização). Para que ambos os processos ocorram, é necessário ambientes com drenagem livre, baixa atividade do silício e baixa concentração de bases na solução do solo. Sendo assim, altas concentrações de gibbsitas são encontradas em solos com estágio avançado de intemperismo, como os Latossolos e Argissolos.

O processo de desenvolvimento dos solos acarreta perda de Si, de forma que os minerais com maiores teores de Si (2:1) tornam-se instáveis e, por meio do intemperismo, formam minerais mais equilibrados com as condições do meio (caulinita e gibbsita). Como resultado destas transformações, o envelhecimento do solo resulta em uma redução da CTC do solo. Porém, com adição de Si e bases ao meio, esse processo pode ser invertido, podendo resultar em um rejuvenescimento do solo ao longo do tempo.

2.3 SISTEMA DE PLANTIO DIRETO

2.3.1 Histórico do plantio direto no Brasil

Na região tropical úmida, após séculos de intenso cultivo do solo pelas diferentes práticas agrícolas, houve uma queda na fertilidade natural, surgindo a necessidade de novas práticas agrícolas visando diminuir o impacto dessa atividade no meio, bem como o aumento da produção. Para tal, surgiram práticas conservacionistas com fundamento no mínimo revolvimento do solo e manutenção da superfície coberta por restos vegetais, visando a sua conservação. Segundo Cassol et al. (2007), a conservação do solo pode ser entendida de diversas formas e envolve grande número de ações e atividades voltadas à manutenção e à melhoria das propriedades do solo, de modo a torná-lo fértil e potencializador de atividades lucrativas, sem promover danos ao ambiente.

A prática agrícola no Brasil, no século XX, caracterizava-se pela importação dos modelos europeus, trazidos pelos imigrantes de suas terras de origem. Essas técnicas se baseavam no uso do arado de discos e grades pesadas, tracionados por tratores, para a incorporação da biomassa vegetal e controle de plantas daninhas. Algumas vezes, essas técnicas eram precedidas pelo uso de queimadas, que tinham como objetivo reduzir o volume de biomassa vegetal, facilitando o trabalho das máquinas.

Na década de 70, no Brasil, incluindo o Estado do Paraná, o solo era cultivado em sua maioria no sistema de preparo convencional (MIELNICZUK, 2003), basicamente no sistema de sucessão trigo e soja, com revolvimento intenso do solo, por meio de arações e gradagens, resultando em erosão hídrica elevada, com degradação química e física dos solos, inviabilizando o processo produtivo.

O modelo de preparo do solo de forma convencional consiste no revolvimento do solo para o fornecimento de condições ideais para a germinação, a emergência e o estabelecimento das plântulas, e também diminuir a população inicial de plantas invasoras (DEXTER, 1976). Porém, essa prática levou a um processo de degradação do solo. Na busca por sistemas de produção mais sustentáveis, surgem os sistemas conservacionistas, dentre eles o plantio direto (PD). Nessa época (década de 70), agricultores e técnicos se concentraram na busca de novos sistemas de manejo, com menor movimentação do solo. Uma linha seguiu a

tendência do uso de escarificadores, principalmente no Oeste do Paraná, e a outra buscou a implantação do plantio direto como sistema, sem revolvimento do solo, como foi o caso do agricultor Herbert Bartz, em 1972, dentre outros agricultores pioneiros nessa década (IAPAR, 2012).

Na mesma década (1970), na região dos campos gerais no Estado do Paraná, surge uma nova forma de manejar o solo, denominada sistema de plantio direto, com objetivo inicial de diminuir a erosão nos solos agrícolas. Após resultados obtidos em pesquisas sobre o PD, pode-se concluir que esse sistema reduz até 75% as perdas de solo e em até 22% as perdas de água, quando comparados com o sistema convencional (BORGES FILHO, 2001).

Em 1969, no campo experimental do Ministério da Agricultura localizado no município de Não-Me-Toque, Rio Grande do Sul, foi implantada uma área pioneira de semeadura direta de sorgo sobre resíduos culturais. Em 1973, já havia um experimento conduzido em Ponta Grossa, Paraná, com diferentes sistemas de preparo do solo, incluindo o cultivo sem revolvimento (PD). Os resultados desse trabalho foram publicados em 1974 e constituem o primeiro registro de pesquisa sobre manejo conservacionista do solo no Brasil.

Ainda no âmbito do Ministério da Agricultura, foram realizados experimentos no início da década de 1970 no Norte do Paraná. Tais estudos com plantio direto somente se tornaram possíveis após o lançamento, em 1961, do herbicida de contato Paraquat.

Em 1981, foi realizado o I Encontro Nacional de Plantio Direto (ENPDP), em Ponta Grossa. O II e o III Encontro foram realizados em 1983 e 1985. A área cultivada com plantio direto nos Campos Gerais atingia, na época, 200.000 ha e, no Brasil, ultrapassava 500.000 ha (IAPAR, 2012).

A constituição do Clube da Minhoca foi fundamental para unir os interessados e organizar os eventos e demais ações para troca de experiências sobre PD. O clube inspirou a formação de várias outras entidades similares em todo o país, com destaque para os Clubes Amigos da Terra (CATs), cuja primeira iniciativa ocorreu em Cruz Alta, Rio Grande do Sul. Em 1982, teve início o Programa de Manejo Integrado de Solos e Água (PMISA), com enfoque no manejo de microbacias e ênfase na integração de terraços entre as propriedades, escarificação, correção da acidez do solo, retificação de estradas e controle de voçorocas. Nessa época, os municípios de Maringá e Toledo, no Noroeste e Oeste do Paraná, respectivamente, foram pioneiros nessas ações.

A Federação Brasileira de Plantio Direto na Palha (FEBRAPDP) foi criada com o objetivo de difundir o PD em todo o Brasil e representá-lo internacionalmente, tendo pessoas

jurídicas como associadas, tais como os Clubes de Amigos da Terra e entidades semelhantes, as instituições científicas e as empresas. A influência que o grupo original do Clube da Minhoca teve na expansão do PD foi importante, principalmente na década de 80, quando sua atuação foi mais intensa em relação às outras associações existentes no país.

No início da década de 90, no Paraná, somente 13% dos agricultores adotavam o PD (EMATER, 1996) e várias iniciativas buscavam aumentar a área de adoção do sistema. A área cultivada com PD no Brasil apresentou uma excepcional expansão no país, passando de 1 milhão de hectares em 1992 para 25 milhões de hectares em 2007. Atualmente, estima-se que cerca de 32 milhões de hectares no Brasil sejam cultivados em PD (FEBRAPDP, 2012).

2.3.2 Características do plantio direto

A diminuição do revolvimento do solo, pela prática da semeadura e adubação em linha, aliada com a adubação verde, além da adoção de rotação de culturas, promove a manutenção de restos culturais em superfície, seja pela maior produção de material vegetal quanto pela menor taxa de decomposição, com solo coberto a maior parte do ano consequentemente. Além disso, verifica-se no sistema de plantio direto maior disponibilidade de nutrientes (RHEINHEIMER & ANGHINONI, 2001; FALLEIRO et al., 2003) e acúmulo de matéria orgânica nas camadas superficiais do solo, além da melhora na estrutura dos solos.

A cobertura vegetal protege os solos do impacto direto das gotas de chuva, e a presença do húmus, produzido pelas plantas e animais, proporciona maior estabilidade dos agregados, evitando os efeitos da erosão acelerada, além dos benefícios químicos, físicos e biológicos, aumentando a vida útil do sistema.

Com o passar dos anos, o PD se mostrou ser mais do que uma prática conservacionista ao evitar ou diminuir a erosão do solo, mas um sistema que cria aumento gradual e estabilidade da produtividade dos cultivos, diminui o custo de produção pelo menor uso de agroquímicos e fertilizantes, menor uso e desgaste de maquinário agrícola, economia de tempo e trabalho no manejo dos cultivos e, ainda, redução de riscos climáticos, pela menor oscilação térmica e maior retenção de água no solo (FEBRAPDP, 2012).

O PD passou por vários ciclos desde o seu surgimento até os dias atuais. Até a década de 90, o sistema de plantio direto passou por ciclos de expansão e redução devido aos

problemas inerentes de novas tecnologias agrícolas, como restrição do agricultor, falta de maquinário adequado e dificuldade no controle de plantas daninhas. Após a evolução do sistema, com avanços proporcionados pela tecnologia, diminuindo os problemas e viabilizando a implantação do sistema, o plantio direto passou a ser praticado em todo o país, com expansão crescente (IAPAR, 2012).

Segundo Anghinoni (2007), os primeiros cinco anos de PD são caracterizados como fase inicial do sistema, onde os teores de carbono orgânico ainda se encontram em baixo nível, há um baixo acúmulo de palhada e um reestabelecimento das atividades dos micro-organismos. Com tempo de uso do PD por cinco a dez anos, o sistema passa pela fase de transição. Nesta fase, ocorre maior acúmulo de matéria orgânica, palhada e fósforo. Além disso, a imobilização de nitrogênio, um importante nutriente para a produção vegetal (MEURER, 2006) se torna maior que a mineralização deste. Ao mesmo tempo, ocorre uma acentuada reagregação da matriz do solo.

De dez a vinte anos de adoção do PD, o sistema entra na fase de consolidação, ocorrendo ainda acúmulo de palhada e matéria orgânica, ao mesmo tempo em que aumenta a CTC do solo e ciclagem de nutrientes. A imobilização do nitrogênio passa a ser menor que a mineralização e o armazenamento de água no solo aumenta principalmente em função da matéria orgânica e da estruturação do solo (REYNOLDS et al., 2002; DALMAGO et al., 2009). Por fim, tem-se a fase de manutenção, a qual engloba as lavouras com mais de vinte anos de adoção do PD, onde há uma elevada ciclagem anual de nutrientes, uma menor necessidade de reposição de doses de fósforo e nitrogênio para as culturas, além de ocorrer um fluxo contínuo de carbono e nitrogênio.

Para a implantação do PD, é necessário que antes seja corrigida a acidez do solo. Corretivos da acidez são produtos capazes de neutralizar (diminuir ou eliminar) a acidez dos solos e ainda carrear nutrientes vegetais ao solo, principalmente cálcio e magnésio (ALCARDE, 1992). De acordo com Boyton (1980), os corretivos podem ser classificados em calcário, cal virgem agrícola, cal hidratada agrícola, calcário calcinado e escória básica de siderurgia, sendo o calcário o mais utilizado na agricultura.

Devido a menor solubilidade do calcário, além da sua forma de aplicação no PD (em superfície), aliada a pequena estabilidade dos ânions provenientes da dissolução do calcário (CO_3^{2-} e HCO_3^-) e a formação de cargas negativas dependentes de pH, teoricamente não se espera, do ponto de vista químico, correção da acidez e suprimento de Ca e Mg nas camadas subsuperficiais do solo (CIOTTA et al., 2004). Porém, estudos recentes mostram que, ao

longo dos anos, a aplicação superficial de calcário também pode amenizar os efeitos nocivos da acidez em camadas mais profundas (CAIRES et al., 2000).

Na camada superficial de solos sob PD, as novas condições pedoambientais (incremento de matéria orgânica, aumento da umidade e do tempo de residência da água, além da diminuição da temperatura do solo) (SALTON & MIELNICZUK, 1995; COSTA et al., 2003) indicam uma tendência de estabelecimento de um novo equilíbrio dinâmico do sistema solo, e possíveis alterações mineralógicas graduais podem ocorrer (KARATHANASIS & WELLS, 1989), decorrentes desse novo ambiente químico e suas alterações.

Embora ainda não avaliados na camada superficial sob PD, a remobilização de óxidos de Fe pedogênicos ou a depleção destes podem resultar em modificações no comportamento do solo, sobretudo daqueles que possuem elevados teores desses minerais, devido à importância que desempenham nas propriedades químicas e físicas do solo (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989; BIGHAM et al., 2002).

2.3.3 Matéria orgânica no plantio direto

A dinâmica da matéria orgânica nos solos é afetada por fatores ambientais, como temperatura, umidade, pH, potencial de oxirredução do solo, e fatores bióticos, como quantidade e qualidade dos resíduos orgânicos e atividade microbiana. Perante tão ampla variabilidade de fatores ambientais, a construção e a preservação da matéria orgânica nos agroecossistemas dependem fundamentalmente do adequado manejo dos fatores bióticos, onde o sistema plantio direto (PD) tem se destacado como um dos processos mais eficazes (MUZILLI, 2002).

A alteração do uso e, ou manejo do solo, substituindo as lavouras sob preparo convencional por campo nativo ou plantio direto, resultaram na recuperação dos teores de matéria orgânica (BAYER & SCHENEIDER, 1999). O aumento do teor de matéria orgânica (MO) geralmente não ocorre nos primeiros anos de adoção do PD, mas após 6 ou 7 anos de início do sistema (LOPES et al., 2004). Bayer e Scheneider (1999) mostraram que a utilização do plantio direto durante 3-7 anos resultou num incremento nos conteúdos de matéria orgânica entre 25 e 108% na camada de 0-2,5 cm e de 18-52% na camada de 0-10 cm,

comparativamente ao solo sob preparo convencional. Sá (1995) observou que após 15 anos do PD, houve um aumento de 27% no teor de MO na camada de 0 a 10 cm.

O processo de humificação da matéria orgânica é caracterizado pela sua fragmentação, formação do húmus e redução da relação C/N (KUMADA, 1987). Segundo Sposito (2008), a matéria orgânica é dividida em dois grupos, as biomoléculas, representadas pelos ácidos orgânicos, e as substâncias húmicas, divididas em ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e húmina.

O principal grupo funcional de superfície da MO é o carboxil (-COOH), que dissocia íons H^+ , criando cargas negativas em pH relativamente baixo (próximo de 3,5). Essa propriedade faz com que a matéria orgânica seja a principal fonte de cargas elétricas negativas em solos de regiões tropicais e subtropicais (SPOSITO, 2008). A alta capacidade de troca catiônica (CTC) da matéria orgânica é originada pela grande quantidade de carga negativa dos grupos carboxílicos e fenólicos presentes nos ácidos húmicos e fúlvicos (MALAVOLTA, 1967). De maneira semelhante ao que ocorrem com a caulinita, óxidos de Fe e de Al, à medida que o pH aumenta, o hidrogênio dos grupos carboxílicos e fenólicos se dissocia e se combina com a hidroxila do meio formando água, aumentando a CTC da matéria orgânica. Esta carga desenvolve-se a valores de pH acima de 2, bem mais baixos que nos óxidos de Fe e de Al (SPOSITO, 2008).

Em solos altamente intemperizados, como os Latossolos, a capacidade de troca catiônica (CTC) é baixa, sendo a matéria orgânica importante componente na criação e contribuição com a CTC. Sistemas de manejo que aumentam e conservam o teor de matéria orgânica contribuem, conseqüentemente, nesse atributo químico, além da disponibilização de nutrientes.

2.4 ESTUDOS DE SOLOS EM CRONOSSEQUÊNCIA

A cronossequência se refere às sequências de solos que se desenvolvem na paisagem onde todos os fatores externos (água, vento, temperatura, material de origem etc.) são constantes, exceto o tempo de formação (COSTA, 2008). Cronossequências são ferramentas valiosas para a investigação de taxas e direções de solo e evolução da paisagem (HUGGETT,

1998). Sendo assim, é possível estudar solos em um sistema de manejo específico com diferentes tempos de adoção desse manejo.

O sistema de plantio direto (PD), após sua expansão e consolidação, levou a alterações na solução do solo, como maior teor de nutrientes e matéria orgânica. O tempo de adoção desse sistema é um dos fatores importantes a serem considerados, pois grande parte das alterações que afetam a qualidade do solo é gradual e não detectadas em curto prazo (CALEGARI et al., 2008).

Pesquisas do PD ao longo do tempo mostra-se de suma importância para avaliar, de forma correta, os benefícios advindos desse manejo, como acúmulo de matéria orgânica, ciclagem de nutrientes, diminuição da acidez, aumento na capacidade de troca catiônica e os efeitos dessas alterações químicas na mineralogia dos solos.

3 MATERIAL E MÉTODOS

A área de estudo está localizada na Fazenda Experimental da Cooperativa Agroindustrial de Campo Mourão (COAMO), no município de Campo Mourão – PR. Os materiais de origem dos solos foram mapeados como rochas basálticas do Grupo Bauru, Formação Serra Geral (MINEROPAR, 2006). A área foi caracterizada no campo pela classificação geomorfológica e pedológica e os solos foram classificados como LATOSSOLOS VERMELHOS férricos (EMBRAPA, 2006).

3.1 ÁREA EXPERIMENTAL

Foram selecionadas três áreas em sistema de plantio direto com diferentes tempos de implantação (5, 10 e 20 anos) e uma área de mata nativa utilizada para fins de comparação.

Mata: solo de vegetação primária composta por mata nativa, classificada como floresta estacional semidecidual. A área coletada está localizada próxima à sede da fazenda.

Plantio direto de 5 anos (PD 5): solo sob culturas anuais de milho (*Zea mays*), soja (*Glycine max*) e trigo (*Triticum aestivum*) por 5 anos implantadas no sistema de plantio direto. Na época de amostragem estava cultivada com trigo.

Plantio direto de 10 anos (PD 10): solo cultivado no sistema de integração lavoura-pecuária, com cultivo de azevém + aveia (*Avena stringosa*) no inverno e soja no verão, por mais de 10 anos. Na época de amostragem a área estava cultivada com azevém + aveia.

Plantio direto de 20 anos (PD 20): solo cultivado com culturas anuais (milho, soja e trigo) por mais de 20 anos no sistema de plantio direto. Na época de amostragem o solo estava sendo cultivado com trigo.

Antes da implantação do sistema de plantio direto (PD) os solos eram cultivados no sistema de preparo convencional.

3.2 AMOSTRAGEM DE SOLO

Os solos foram coletados em nove profundidades (0-5, 5-10, 10-20, 20-40, 40-60, 60-80, 80-100, 100-150, 150-200 cm), totalizando 36 amostras. Os solos foram secos ao ar e posteriormente passados em peneira 2 mm, obtendo-se a terra fina seca ao ar (TFSA).

3.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Para determinação dos teores de areia, silte e argila foram pesadas, em duplicatas, 50 g de TFSA. As amostras foram submetidas à agitação mecânica por 8 horas, utilizando-se como agente dispersante NaOH 0,02 mol L⁻¹ mais hexametáfosfato de sódio. A fração areia (>0,05 mm) foi separada por peneiramento. A fração argila (< 0,002mm) foi determinada pelo método do densímetro (EMBRAPA, 1997).

3.4 ANÁLISE QUÍMICA DE ROTINA

Os valores de pH foram determinados em água e em KCl 1 mol L⁻¹ utilizando-se uma relação solo/solução de 1: 2,5 (10 mL de TFSA / 25 mL de solução), após 10 minutos de agitação e 30 minutos de repouso.

Para determinação da acidez potencial (H⁺ + Al³⁺), 10 cm³ de TFSA foram agitados com acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹, pH 7,0 por dez minutos e mantidas em repouso por 12 horas. Após esse período, 25 mL do extrato foram titulados com NaOH 0,025 mol L⁻¹.

Os teores de Ca²⁺ e Mg²⁺ foram determinados em espectrofotômetro de absorção atômica, marca GBC 932 – AA, após extração com KCl 1 mol L⁻¹. O mesmo extrato foi utilizado para determinação do Al³⁺, por titulação com NaOH 0,025 mol L⁻¹. A extração de K⁺ foi realizada através do uso do extrator ácido Mehlich-1 e sua determinação foi realizada em fotômetro de chama, marca Micronal, modelo B462. O P também foi extraído com

extrator ácido Mehlich-1 em uma relação solo/extrator de 1:10 e determinado em um equipamento Micronal B542.

O teor de carbono orgânico (C orgânico) foi determinado pela oxidação da matéria orgânica via úmida com dicromato de potássio em meio sulfúrico, com o excesso de dicromato de potássio sendo titulado com sulfato ferroso (método Walkley – Black). Todas as metodologias foram feitas segundo Embrapa (1997).

Para o cálculo da CTC dos colóides orgânicos (CTC-CO) e inorgânicos (CTC-CI), foi utilizado o método gráfico proposto por Bennema (1966) relacionando-se os teores de carbono e CTC em uma regressão linear. O coeficiente angular da equação ($\text{cmol}_c \text{ 1g}^{-1}$ de carbono) refere-se à contribuição dos colóides orgânicos à CTC (CTC-CO) e o coeficiente linear, corrigido para 100% de argila, corresponde à contribuição dos colóides inorgânicos à CTC (CTC-CI) (COSTA, 1999 b).

3.5 SEPARAÇÃO E PREPARO DAS FRAÇÕES

Para avaliação dos atributos mineralógicos, para posterior estudo de forma mais detalhada, foram selecionadas duas profundidades dos Latossolos da cronossequência de plantio direto, nas camadas de 0-5 cm e 100-150 cm, totalizando 8 amostras de trabalho. A camada superficial de 0-5 cm foi selecionada, pois, devido à mínima mobilização do solo adotada no plantio direto, a concentração de material orgânico em diferentes estágios de decomposição, além dos corretivos e adubos químicos, está localizada principalmente nos primeiros centímetros do solo. A profundidade de 100-150 cm foi selecionada para comparação do efeito do sistema, já que, nessa profundidade, o efeito do sistema não ocorre ou deve ser menor.

Aproximadamente 100 g de TFSA das 8 amostras foram submetidas à dispersão utilizando-se NaOH $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e agitadas por 8 horas. A fração areia ($> 0,05 \text{ mm}$) foi separada por peneiramento. Em seguida, a solução restante foi envasada em potes de polietileno de parede lisa com capacidade de 2 litros. Depois de decorrido o tempo de sedimentação do silte, baseado na lei de Stockes, foram feitos sucessivos sifonamentos, sendo a solução sifonada (argila) deposita em outro frasco de 2 litros. O silte correspondeu ao material residual.

A fração areia e fração silte foram secas em estufa e a fração argila foi congelada rapidamente com N₂ líquido e, posteriormente, liofilizada em um equipamento Christ Alpha 1-2.

3.6 SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES ARGILA TOTAL E FINA

A fração argila fina (< 0,2 µm) foi obtida por centrifugação da argila total (JACKSON, 1965), em centrífuga modelo Beckham Coulter. Para o cálculo do tempo necessário de centrifugação, foi utilizada a equação

$$T = (6,3 \times 10^9 \times N \times \log r_2/r_1) / (\text{rpm})^2 \times d^2 \times (d_p - d_l) \quad \dots 1$$

Em que

T = tempo de centrifugação, em minutos;

r₁ = distância inicial do eixo do rotor (cm);

r₂ = distância final do eixo do rotor (cm);

N = viscosidade do líquido (g cm⁻¹);

d = diâmetro da partícula (µm);

d_p = densidade da partícula;

d_l = densidade do líquido;

rpm = rotação da centrífuga.

O tempo de centrifugação calculado para obtenção da argila fina (< 0,2 µm) foi de 4,63 minutos, a 10.000 rpm.

As frações argila total e fina foram lavadas sucessivas vezes com água deionizada para a remoção do excesso de sais, até que valores de condutividade elétrica inferiores a 1dS m⁻¹ a 25°C fossem atingidos. As amostras foram congeladas rapidamente com N₂ líquido e posteriormente, liofilizadas em um equipamento Christ Alpha 1-2.

3.7 DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE FERRO E ALUMÍNIO TOTAL (Fe_t E Al_t)

Para determinação dos teores totais de Fe e Al das frações argila total e argila fina, foram pesadas 500 mg, em duplicata, e colocadas em tubos de ensaio de 75 mL. Adicionou-se 10 mL de solução de H_2SO_4 18 M e colocados em bloco digestor, aquecidos até a fervura e mantidos por uma hora. Decorrido esse tempo, os tubos foram retirados para resfriarem em temperatura ambiente e então foi adicionado 1 mL de ácido nítrico concentrado para digestão da matéria orgânica. Os tubos voltaram ao bloco digestor, aquecidos até a fervura e mantidos por duas horas.

Após o resfriamento, a solução foi filtrada em papel filtro e transferida para balão de 250 mL previamente pesados. O material residual retido foi lavado repetidas vezes. No extrato, foram determinados os teores de ferro e alumínio por espectrofotometria de absorção atômica em um equipamento GBC 932 – AA.

3.8 DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE FERRO E ALUMÍNIO LIVRES (Fe_d e Al_d)

A remoção dos óxidos de ferro livres da fração argila grossa e fina dos solos foi realizada utilizando-se o método do ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (MEHRA e JACKSON, 1960).

Foram pesadas, em duplicatas, 500 mg das frações argila grossa e fina liofilizadas, e colocadas em tubos de ensaio de 75 mL onde receberam 50 mL de solução citrato-bicarbonato de sódio. As amostras foram levadas em banho-maria até atingir $75^\circ C$, onde, então, sob agitação, foi adicionado 1 a 2g de ditionito de sódio, até para a completa redução dos óxidos de Fe. Os tubos foram agitados periodicamente em agitador tipo Vortex.

Após o resfriamento, o sobrenadante foi separado por centrifugação (1800 rpm, 5 minutos) e acondicionado em frascos de polietileno para posterior determinação das concentrações de Fe e Al, através de leitura por espectrofotometria de absorção atômica.

O resíduo desferrificado foi transferido para tubos de centrífuga para análises posteriores.

3.9 DISSOLUÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NA ARGILA DESFERRIFICADA

Após a obtenção da argila desferrificada pelo método DCB, o resíduo foi transferido para tubos de ensaio de 75 mL e adicionado solução de NaOCl 6% e pH ajustado a 9,5 (LAVKULICH & WIENS, 1970) e mantidos em banho maria a 90° C por uma hora para dissolução da matéria orgânica. Após o resfriamento, o resíduo foi lavado com água deionizada, congelado e liofilizado para análises posteriores, conforme mencionado anteriormente.

3.10 DETERMINAÇÃO DAS FORMAS DE BAIXA CRISTALINIDADE (Fe_o e Al_o)

As formas de Fe e Al de baixa cristalinidade (Fe_o e Al_o) das frações argila total e argila fina dos solos foram determinadas através da utilização do ataque com oxalato ácido de amônio (pH 3) no escuro, segundo metodologia descrita por Camargo et al. (2009). Foram pesadas 500 mg das amostras, em duplicatas, e colocadas em tubos de ensaio de 50 mL encapados com papel alumínio e adicionados 40 mL de solução Tamm (oxalato ácido de amônio) e agitados por 4 horas a 160 rpm. Após agitação, os tubos foram centrifugados por 5 minutos a 1800 rpm e o sobrenadante foi colocado em frascos de polietileno para determinação dos teores de ferro e alumínio por espectrofotometria de absorção atômica, em um equipamento GBC 932 – AA, utilizando gás acetileno.

3.11 CONCENTRAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO DAS FRAÇÕES ARGILA

Os óxidos de Fe das frações argila total e fina foram concentrados utilizando NaOH 5 mol L⁻¹ fervente (NORRISH & TAYLOR, 1961) para remoção de gibbsita e caulinita. Foi pesada 1 g de cada amostra em duplicata, colocada em recipiente de teflon de 150 mL e adicionado 100 mL de NaOH 5 mol L⁻¹. Após a fervura por 1 hora em banho de areia e posterior resfriamento, o sobrenadante foi descartado e o resíduo foi lavado uma vez com

NaOH 1 mol L⁻¹ e 4 vezes com HCl 0,5 mol L⁻¹ (SINGH & GILKES, 1991) até que a solução sobrenadante atingisse pH menor que 1,0 indicando a completa remoção da sodalita (NETTO, 1996). Posteriormente, o material residual foi lavado três vezes com água deionizada e congelado rapidamente com N₂ líquido e liofilizado.

3.12 DISSOLUÇÃO SELETIVA DA MAGHEMITA

Para avaliação de alguns parâmetros, como substituição isomórfica, através da difração de raios-X, do mineral hematita, é necessária a remoção da maghemita, devido à posição do pico d₁₁₀ da hematita, utilizado nos cálculos, coincidir com o pico d₃₁₁ da maghemita.

Para a dissolução da maghemita, parte dos óxidos de Fe concentrados foi submetida à dissolução seletiva da maghemita, no intuito de concentrar os demais óxidos de ferro (hematita e goethita).

Sub amostras com 100 mg dos óxidos de Fe concentrados foram colocadas em tubos de ensaio de 75 mL e foram adicionados 20 mL de solução H₂SO₄ 1,8 M e levados em banho maria a 75° C por 2 horas (COSTA et al., 1999). Após o resfriamento, o sobrenadante foi removido e o resíduo lavado com água destilada por 3 vezes, congelados rapidamente com N₂ líquido e liofilizados.

3.13 DIFRATOMETRIA DE RAIOS – X (DRX)

A avaliação da distribuição qualitativa e semiquantitativa dos minerais nas diferentes frações do solo e nas frações argila total e fina foi feita por difratometria de raios-X- DRX (WHITTING, 1965).

Nas frações areia, silte, argila total e argila fina, os difratogramas de raios-X foram obtidos num equipamento Shimadzu XRD 6000, pertencente ao Complexo de Centrais Analíticas – COMCAP, da Universidade Estadual de Maringá. Utilizou-se radiação CuK α e filtro de níquel, operando a 30 mA e 40 kV, com varredura escalonada de 0,02 °2 θ por 0,6

segundos e amplitude de 10 a 45 °2θ, em lâminas montadas em pó (não orientada). Para melhor identificação dos minerais presentes na fração areia, as amostras, após análise de DRX, foram aquecidas a 450° C por 4 horas e analisadas novamente.

Para avaliação dos minerais presentes na fração argila desferrificada, amostras das frações após dissolução seletiva dos óxidos de ferro com DCB (argila DCB) foram divididas em duas partes, sendo uma saturada com MgCl₂ e a outra com KCl. Após a saturação, foram montadas lâminas de vidro orientadas. As lâminas saturadas com magnésio foram analisadas com e sem glicol. As lâminas saturadas com potássio foram analisadas a 25°C, e após aquecimento a 350 e 550°C. Ambos os tratamentos foram analisados por difratometria de raios-X (WHITTING, 1986). Os difratogramas de raios-X foram obtidos num equipamento Shimadzu XRD 6000, do Complexo de Centrais Analíticas – COMCAP da Universidade Estadual de Maringá, utilizando-se radiação CuKα e filtro de níquel, operando a 30 mA e 40 kV, com varredura escalonada de 0,02 °2θ por 1 segundo e amplitude de 2 a 30 °2θ

Amostras dos óxidos de Fe concentrados e após a remoção da maghemita foram analisadas por difratometria de raios-X (WHITTING, 1986). Os difratogramas foram obtidos utilizando radiações CuKα, em uma varredura escalonada de 0,02 °2θ por 1s, entre 10 e 70 °2θ, em lâminas montadas em pó (não orientadas). Foi utilizado silício como padrão interno (cerca de 5% em relação à massa da amostra) para correção das distorções instrumentais. A identificação das espécies minerais presentes nas amostras foi efetuada a partir dos difratogramas, segundo a posição e intensidade dos planos de difração (WHITTING, 1986; SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989; MOORE & REYNOLDS, 1997).

3.14 QUANTIFICAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO PRESENTES NA FRAÇÃO ARGILA

A participação dos óxidos de ferro maghemita (Mgh), hematita (Hem) e da goethita (Goe) foi realizada segundo Costa et al. (1999), utilizando-se as áreas dos picos referentes aos planos de reflexão d₂₂₀, d₀₁₂ e d₁₁₀, respectivamente. Para o cálculo da participação em porcentagem, a área referente ao d₂₂₀ da maghemita e d₀₁₂ da hematita foi multiplicada por 3,5, e a área referente ao d₁₁₀ da goethita foi multiplicada por 1. O cálculo foi realizado conforme as equações:

$$\text{Mgh (\%)} = \frac{3,5 \times \text{Área Mgh } d_{220}}{((3,5 \times \text{Área Mgh } d_{220}) + (3,5 \times \text{Área Hem } d_{012}) + (1 \times \text{Área Goe } d_{110}))} \times 100 \quad \dots 2$$

$$\text{Hem (\%)} = \frac{3,5 \times \text{Área Hem } d_{104}}{((3,5 \times \text{Área Mgh } d_{220}) + (3,5 \times \text{Área Hem } d_{012}) + (1 \times \text{Área Goe } d_{110}))} \times 100 \quad \dots 3$$

$$\text{Goe (\%)} = \frac{1 \times \text{Área Gt } d_{110}}{((3,5 \times \text{Área Mgh } d_{220}) + (3,5 \times \text{Área Hem } d_{012}) + (1 \times \text{Área Goe } d_{110}))} \times 100 \quad \dots 4$$

3.15 QUANTIFICAÇÃO DOS MINERAIS DE ARGILA 2:1, CAULINITA E GIBBSITA PRESENTES NA FRAÇÃO ARGILA

A quantificação dos minerais de argila, caulinita e gibbsita foi calculada através dos resultados de análise térmica.

Os resultados de análise termogravimétrica foram obtidos utilizando painéis de platina, onde os termogramas foram obtidos num equipamento NETZSCH, modelo STA 449 F3, operando em atmosfera de N₂, num fluxo de 20 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹, até a temperatura de 1000°C. As quantidades de gibbsita e caulinita foram determinadas com base na perda de massa, resultante da desidroxilação temperaturas de aproximadamente 250 e 500°C para gibbsita e caulinita, respectivamente (KARATHANASIS & HARRIS, 1994). A quantidade de minerais expansíveis, na fração argila total e fina dos solos, foi determinada pela perda de água de adsorção entre as temperaturas de 105° C e a do próximo mineral a perder hidroxilas (COSTA et al., 2004).

3.16 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO ISOMÓRFICA (SI) DE Fe POR Al

A determinação do grau de substituição isomórfica de Fe por Al foi feita por dois métodos. O primeiro, pelos teores de Fe e Al obtidos nos extratos DCB, conforme a equação:

$$\text{SI} = \frac{\text{Al}_d}{(\text{Al}_d + \text{Fe}_d)} \times 100 \quad \dots 5$$

A segunda determinação foi feita por DRX, avaliando-se a contração da cela unitária em função do grau de substituição isomórfica, nos óxidos de ferro concentrados após a remoção da maghemita ($\text{NaOH } 5 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1,8 \text{ mol L}^{-1}$). Para os cálculos por difratogramas de raios-x, na goethita foi utilizada a equação desenvolvida por Schulze (1984):

$$\text{Al (\%)} = 1730 - 570,0 c; \text{ em que, } c = 1 / (1/d_{111}^2 - 1/d_{110}^2)^{1/2} \quad \dots 6$$

Para a hematita, foi utilizada a equação desenvolvida por Schwertmann et al. (1979), correlacionando o eixo da cela unitária obtido pela posição do plano d_{110} ou plano d_{300} :

$$\text{Al (\%)} = 3076,8 - 610,7 a; \text{ onde } a = d_{110} \times 2, \text{ ou } a = d_{300} \times 3,464 \quad \dots 7$$

Para a maghemita foi utilizada a equação desenvolvida por Schwertmann & Fechter (1984), utilizando o plano d_{220} para calcular a_0 :

$$\text{Al (\%)} = ((0,8343 - a_0) / 2,22) \times 10^{-4} \quad \dots 8$$

3.17 DETERMINAÇÃO DA DIMENSÃO MÉDIA DOS CRISTAIS (DMC)

Os diâmetros médios dos cristais (DMC) da hematita e goethita foram calculados a partir da largura à meia altura (LMA) das reflexões (d_{104}) e (d_{110}) da Hm, (d_{110}) da Goe e (d_{220}) da Mgh, utilizando-se a equação de Scherrer (KLUG & ALEXANDER, 1954):

$$\text{DMC}_{hkl} = (K \times \lambda \times 57,3) / \beta \times \cos \theta \quad \dots 9$$

Em que:

DMC_{hkl} = DMC na direção perpendicular ao plano hkl (nm);

$K = 0,9$ (constante);

λ = comprimento de onda da radiação utilizada (0,15418 nm);

θ = ângulo de Bragg;

57,3 = fator que transforma o valor de β de graus para radianos;

β = largura à meia altura corrigida.

A partir dos dados apresentados por KLUG & ALEXANDER (1954), para ângulos de Bragg baixos ou moderados, MELO et al. (2001) ajustaram a seguinte equação para obter a largura à meia altura corrigida:

$$Y = 1,0005 - 4,3335 \times X^2 + 4,9618 \times X^{2,5} - 1,6277 \times X^3 \quad R^2 = 0,9998 \quad \dots 10$$

Onde:

$$Y = \beta/B;$$

$$X = b/B.$$

Em que:

B = largura à meia altura da reflexão em estudo;

b = largura à meia altura instrumental (silício como padrão).

O valor de b foi obtido pela LMA da reflexão principal do Si (padrão interno), medido para cada amostra.

3.18 DETERMINAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA POR UNIDADE DE MASSA (χ_{BF})

A susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) da TFSA e das frações areia, silte, argila total e argila fina, nas camadas de 0-5 e 100-150 cm foi avaliada utilizando um medidor de susceptibilidade magnética Bartington MS2 (Bartington Instruments LTD, Oxford, England) acoplado a um sensor MS2B, onde amostras previamente pesadas foram diluídas em 10 cm⁻³ de sacarose, acondicionadas em frascos de polietileno e submetidas a um fraco campo magnético alternado. Após a leitura em baixa frequência (0,46 KHz), foi efetuado o cálculo da susceptibilidade magnética (χ_{BF}) multiplicando o valor da leitura obtida por 10 e dividindo pela massa da amostra. Para a determinação da frequência dependente da susceptibilidade magnética ($\chi_{FD}\%$), foi realizada leitura das mesmas amostras em alta frequência (4,6 KHz). A frequência dependente foi então calculada:

$$\chi_{FD}\% = 100 \times ((\chi_{BF} - \chi_{AF}) / \chi_{BF}) \quad \dots 11$$

Em que

χ_{BF} : leitura em baixa frequência;

χ_{AF} : leitura em alta frequência.

3.19 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Os dados obtidos foram submetidos à análise estatística preliminar para certificação da distribuição normal das variáveis estudadas (teste de Shapiro-Wilk) e variância das amostras (teste de Levene). Depois de constatada a normalidade e distribuição da variância, foram feitas análises estatísticas utilizando o programa SISVAR (FERREIRA, 2008) para testes de média e o pacote estatístico SAS (SAS, 1999) para as correlações.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DOS SOLOS

Os valores do conteúdo de argila, silte e areia dos horizontes dos Latossolos estudados estão apresentados na Tabela 1. De acordo com os resultados, a argila é a principal fração dos Latossolos e onde os teores variaram de 610 a 840 g kg⁻¹. O teor de areia, na camada de 0-5 cm, para os solos de Mata e PD 20 anos, é maior e significativamente ($p < 0,05$) diferente dos sistemas de 10 e 20 anos. Para o silte, na mesma camada, não houve diferenças significativas entre os solos. Na fração argila, nessa mesma profundidade, os maiores valores foram observados no PD 5 e 10 anos. Na profundidade de 100-150 cm, na fração areia, o PD 5 e 20 anos não apresentaram diferença significativa, diferindo dos demais tratamentos, sendo que o solo de Mata apresentou o menor teor e o PD 10 anos o maior. Para a fração silte, os maiores valores foram observados no solo de Mata e PD 10 anos, ao passo que na fração argila, o PD 10 anos apresentou o menor valor, não tendo diferença significativa entre os demais solos.

Verifica-se que há um decréscimo no conteúdo de argila no sistema de plantio direto com maior tempo (20 anos), até a camada de 10-20 cm. Menores teores de argila observados no PD 20 anos nas camadas mais superficiais (até 20 cm) podem estar relacionados à matéria orgânica, a qual proporciona instabilidade nas partículas, permitindo que a água remova parte da argila, devido à ação dispersante da matéria orgânica (SOMBROEK, 1966; VIEIRA et al., 1967).

A textura para todos os Latossolos estudados é muita argilosa (Tabela 1). Rochas basálticas, como as que formaram os solos em estudo, as quais pertencem à Formação Serra Geral, dão origem aos solos de textura argilosa ou muito argilosa, fato evidenciado pelo teor de argila encontrado, enquanto que solos derivados de arenito originam solos mais arenosos (SANTOS, 2002).

Para a classe dos Latossolos, a relação silte/argila tem que ser menor que 0,7 (EMBRAPA, 2006), valores observados para todos os solos, confirmando que todos os solos pertencem a mesma classe. De modo geral, a relação silte/argila tende a decrescer em profundidade (Tabela 1) evidenciando o aumento no teor de argila.

Tabela 1. Teores de areia, silte e argila e relação silte/argila dos LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão

Solo	Prof. (cm)	Areia	Silte	Argila	Silte/Argila
Mata	0-5	180 a	160 a	660 b	0,24
PD 5 anos	0-5	80 c	210 a	710 a	0,30
PD 10 anos	0-5	70 c	200 a	730 a	0,27
PD 20 anos	0-5	140 b	240 a	620 b	0,39
C.V.		9,05	11,62	3,1	
Mata	5-10	140 a	140 b	720 b	0,19
PD 5 anos	5-10	80 c	150 b	780 a	0,19
PD 10 anos	5-10	100 b	220 a	680 c	0,32
PD 20 anos	5-10	130 a	230 a	640 d	0,36
C.V.		7,37	8,83	2,42	
Mata	10-20	120 ^{NS}	140 b	740 a	0,19
PD 5 anos	10-20	90 ^{NS}	130 b	780 a	0,17
PD 10 anos	10-20	90 ^{NS}	210 a	700 b	0,30
PD 20 anos	10-20	110 ^{NS}	200 a	690 b	0,29
C.V.		15,80	5,96	2,60	
Mata	20-40	70 ^{NS}	150 ^{NS}	780 a	0,19
PD 5 anos	20-40	70 ^{NS}	120 ^{NS}	810 a	0,15
PD 10 anos	20-40	80 ^{NS}	140 ^{NS}	780 a	0,18
PD 20 anos	20-40	60 ^{NS}	150 ^{NS}	790 a	0,19
C.V.		18,66	13,03	1,59	
Mata	40-60	60 ^{NS}	140 ^{NS}	800 a	0,18
PD 5 anos	40-60	80 ^{NS}	130 ^{NS}	790 b	0,16
PD 10 anos	40-60	70 ^{NS}	140 ^{NS}	790 b	0,18
PD 20 anos	40-60	80 ^{NS}	110 ^{NS}	810 a	0,14
C.V.		20,69	10,24	1,09	
Mata	60-80	40 b	130 ^{NS}	840 ^{NS}	0,15
PD 5 anos	60-80	70 a	110 ^{NS}	820 ^{NS}	0,13
PD 10 anos	60-80	90 a	100 ^{NS}	810 ^{NS}	0,12
PD 20 anos	60-80	60 a	120 ^{NS}	820 ^{NS}	0,15
C.V.		16,62	19,20	1,92	
Mata	80-100	70 b	120 ^{NS}	810 ^{NS}	0,15
PD 5 anos	80-100	60 b	110 ^{NS}	830 ^{NS}	0,13
PD 10 anos	80-100	60 b	100 ^{NS}	840 ^{NS}	0,12
PD 20 anos	80-100	90 a	90 ^{NS}	820 ^{NS}	0,11
C.V.		16,42	15,55	1,79	
Mata	100-150	40 c	130 a	830 a	0,16
PD 5 anos	100-150	90 b	100 b	810 a	0,12
PD 10 anos	100-150	110 a	110 a	780 b	0,14
PD 20 anos	100-150	80 b	90 b	830 a	0,11
C.V.		10,54	11,83	1,98	
Mata	150-200	60 ^{NS}	120 b	820 b	0,15
PD 5 anos	150-200	70 ^{NS}	90 b	850 a	0,11
PD 10 anos	150-200	60 ^{NS}	130 a	810 b	0,16
PD 20 anos	150-200	70 ^{NS}	120 a	810 b	0,14
C.V.		21,17	12,39	1,31	

Médias de três repetições seguidas de letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott ($p < 0,05$). NS = não-significativo. PD 5 = Sistema de Plantio Direto de 5 anos; PD 10 = Sistema de Plantio Direto de 10 anos; PD 20 = Sistema de Plantio Direto de 20 anos.

O teor de argila dos solos está diretamente ligado aos atributos químicos, uma vez que esta fração é a única das frações minerais reativa e aos atributos mineralógicos e físicos, pois solos com altos teores de areia apresentam baixa estabilidade da mesma forma que se pode esperar alta estabilidade de agregados em solos com alto teor de argila. A estabilidade dos agregados do solo está relacionada com o teor e atributos dos óxidos de ferro como hematita e goethita (LUTZ, 1936 ; KROTH & PAGE, 1946; CHESTERS et al.,1957; SCHWERTMANN & KÄMPF.,1985).

Práticas de manejo que alteram a quantidade e distribuição dos minerais no solo, como o plantio direto, podem influenciar no comportamento físico do solo, bem como, a longo prazo, a textura desse solo. Entre os estudos que exploram as causas de variabilidade física, o manejo vem se destacando como um importante fator condicionador de variação dos atributos do solo.

4.2 ANÁLISE QUÍMICA DOS SOLOS

Os valores obtidos da análise química são apresentados na Tabela 2. A adoção do sistema de plantio direto (PD) aumentou o pH em KCl nos primeiros centímetros de solo (0-5 cm), com diferenças significativas entre eles. Entre as camadas de 20-40 e 40-60 o maior valor foi encontrado no PD 10 anos, seguido do PD 20, PD 5 e Mata. Em todas as profundidades, os solos com maior tempo de plantio direto (10 e 20 anos) apresentaram maior valor de pH KCL. Em relação ao pH em água (acidez ativa), as diferenças significativas surgiram a partir da camada de 10-20 cm, seguindo até 20-40, com maiores valores também nos PD 10 e 20 anos. Os valores de pH em água baixos para o solo de Mata caracteriza o solo com acidez elevada, típico de solos altamente intemperizados.

Os teores de alumínio trocável (Al^{3+}) foram reduzidos no PD 5 anos e praticamente nulos no PD 10 e 20 anos, diferindo estatisticamente do solo de Mata. Práticas culturais realizadas nesse tipo de sistema, como a calagem, são responsáveis por essa diminuição da acidez tanto ativa (pH em água) como trocável (Al^{3+}). O teor de alumínio no solo de Mata (acidez trocável) é elevado, principalmente nos primeiros centímetros de solo, variando de 2,09 a 0,14 $cmol_c\ dm^{-3}$, com maiores valores observados nas camadas superficiais, sendo, até a camada de 40 cm, o teor considerado alto.

Pesquisas realizadas com aplicação de calcário na superfície em solos brasileiros têm indicado aumentos de pH e dos teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis e redução do Al^{3+} trocável nas camadas de 20–40 cm (OLIVEIRA & PAVAN, 1996; CAIRES et al., 1998; 2000) até de 40–60 cm (CAIRES et al., 2001). Sidiras e Pavan (1985) mostraram que o teor de alumínio trocável e a porcentagem de saturação da CTC efetiva por alumínio tendem a diminuir com o decorrer dos anos de implantação do SPD. A diminuição da toxidez do alumínio no SPD pode ser explicada também pela presença de matéria orgânica nos solos onde esse sistema de manejo é empregado. Segundo Miyazawa et al. (1993), os materiais vegetais presentes na superfície do solo podem aumentar o pH e reduzir o teor de alumínio trocável (Al^{3+}).

A acidez potencial ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) apresentou diferença estatística entre o tempo de plantio direto apenas na camada de 5-10 cm, com menor valor para PD 20 anos.

Os teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis foram maiores nos solos com maior tempo de plantio direto (PD 20 anos), com aumento no teor relacionado ao tempo, diferindo estatisticamente entre si. O cálcio foi o cátion predominante no complexo sortivo das amostras estudadas. O aumento no teor desses elementos é resultado do manejo químico adotado, como adubações químicas e correção de acidez com calcário, principalmente na camada superficial, além do fornecimento desses elementos por restos vegetais, pelo processo de decomposição. O teor de K^+ apresentou, na camada de 0-5 e 5-10 cm, diferença significativa entre os solos, com maior valor para PD 20 anos, seguido por PD 10, PD 5 anos e Mata. A soma de bases (SB) apresentou diferenças significativas nas camadas de 5-10 e 10-20 cm, com maior valor no plantio direto de 20 anos. O teor de fósforo, com exceção da camada de 0-5 cm, foi maior no plantio direto de 20 anos, diferindo estatisticamente dos demais solos, até a profundidade de 40 cm.

Quanto ao teor de carbono orgânico (CO), os resultados obtidos mostram que, na camada de 0-5 cm, a Mata apresenta maiores teores, seguido do PD 5, diferindo do PD 10 e 20 anos.

Tabela 2 Valores de pH em água e KCl, soma de bases (SB), capacidade de troca catiônica a pH 7,0 (CTC) e efetiva (CTCe), teores de alumínio, hidrogênio+alumínio, cálcio, magnésio, potássio, fósforo, carbono, saturação por bases (V%) e saturação por alumínio (m%) de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão

Solo	Prof. cm	pH		Al ³⁺ +H ⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	SB	CTC	CTCe	P mg dm ⁻³	C g dm ⁻³	V	m
		KCl	H ₂ O												
Mata	0-5	4,0 d	5,1 a	16,34 a	1,28 a	3,52 b	0,96 b	0,32 c	4,80 a	21,14 a	6,08 a	14,19 c	35,64 a	22,71 d	21,05 a
PD5	0-5	5,4 b	5,9 a	5,69 b	0,00 b	5,32 a	1,23 b	0,46 b	7,01 a	12,70 b	7,01 a	34,68 b	31,77 a	55,17 b	0,00 b
PD10	0-5	4,6 c	5,5 a	8,66 b	0,00 b	2,93 b	1,22 b	0,46 b	4,61 a	13,27 b	4,61 a	11,76 c	24,40 b	34,71 c	0,00 b
PD20	0-5	5,8 a	6,5 a	3,88 b	0,00 b	5,70 a	3,18 a	0,90 a	9,78 a	13,66 b	9,78 a	41,34 a	22,47 b	71,61 a	0,00 b
C.V.		3,93	3,60	12,78	11,05	5,64	10,57	7,91	5,58	6,71	5,11	9,11	6,93	5,68	18,97
Mata	5-10	3,9 a	4,9 a	18,07 a	2,09 a	2,27 c	0,69 c	0,24 c	3,20 c	21,27 a	5,29 a	11,39 b	33,70 a	15,02 c	39,50 a
PD5	5-10	4,4 a	5,4 a	9,32 b	0,05 b	1,97 c	0,47 c	0,24 c	2,68 c	12,00 c	2,73 a	17,19 b	20,92 b	22,33 c	1,74 b
PD10	5-10	5,0 a	5,9 a	6,27 c	0,00 b	4,61 b	1,13 b	0,39 b	6,13 b	12,40 c	6,13 a	10,37 b	16,66 b	49,44 b	0,00 b
PD20	5-10	5,9 a	6,6 a	4,13 d	0,00 b	6,03 a	2,67 a	0,64 a	9,34 a	13,47 b	9,34 a	36,97 a	21,69 b	69,35 a	0,00 b
C.V.		1,49	4,80	5,00	25,87	8,90	11,87	6,58	7,29	1,88	5,46	19,89	8,38	7,15	34,21
Mata	10-20	3,9 d	5,0 b	16,09 a	1,85 a	1,37 c	0,57 c	0,19 a	2,13 c	18,21 a	3,98 a	4,73 b	32,15 a	11,67 c	46,52 a
PD5	10-20	4,1 c	4,9 b	9,49 a	0,28 b	0,54 c	0,19 c	0,19 c	0,92 d	10,40 b	1,20 a	3,63 b	16,66 a	8,80 c	23,71 b
PD10	10-20	5,3 b	6,2 a	5,03 a	0,00 c	5,44 b	1,23 b	0,30 a	6,97 b	12,00 b	6,97 a	10,91 b	14,72 a	58,05 b	0,00 c
PD20	10-20	6,1 a	6,7 a	2,56 a	0,00 c	6,98 a	3,02 a	0,40 a	10,40 a	12,95 b	10,40 a	28,45 a	22,47 a	80,25 a	0,00 c
C.V.		1,46	4,87	12,96	4,73	11,06	14,57	12,80	7,90	8,98	7,32	23,48	12,54	3,73	2,47
Mata	20-40	4,0 d	5,0 b	9,99 a	1,37 a	0,79 a	0,57 b	0,19 b	1,55 a	11,54 a	2,92 a	1,03 b	20,53 a	13,44 a	47,00 a
PD5	20-40	4,3 c	4,8 b	5,86 a	0,90 b	0,58 a	0,27 b	0,12 c	0,97 a	8,72 a	1,87 a	1,36 b	16,66 a	8,80 c	48,27 a
PD10	20-40	5,6 a	6,3 a	3,96 a	0,00 c	3,62 a	1,52 a	0,10 c	5,24 a	9,20 a	5,24 a	1,19 b	12,78 a	56,96 a	0,00 b
PD20	20-40	5,0 b	5,9 a	6,52 a	0,05 c	1,93 a	1,11 a	0,32 a	3,36 a	9,88 a	3,41 a	3,51 a	14,72 a	34,02 a	1,39 b
C.V.		1,84	4,57	6,72	9,87	29,68	21,45	8,94	24,63	8,80	19,53	24,10	16,78	13,67	15,77
Mata	40-60	4,2 d	5,2 a	7,02 a	0,81 a	0,20 a	0,29 b	0,26 a	0,75 c	7,76 a	1,56 b	0,82 ^{NS}	12,78 ^{NS}	9,60 b	51,96 a
PD5	40-60	4,7 c	5,4 a	5,86 a	0,09 b	1,06 a	0,46 b	0,07 b	1,59 b	7,45 a	1,68 b	0,71 ^{NS}	11,23 ^{NS}	21,35 a	5,63 b
PD10	40-60	5,2 a	5,6 a	5,20 a	0,00 b	1,56 a	1,53 a	0,05 b	3,14 a	8,34 a	3,14 a	0,63 ^{NS}	8,91 ^{NS}	37,61 a	0,00 b
PD20	40-60	5,0 b	5,7 a	5,20 a	0,05 b	0,69 a	0,75 b	0,22 a	1,66 b	6,86 a	1,71 b	1,00 ^{NS}	8,52 ^{NS}	24,21 a	2,78 b
C.V.		1,05	6,80	6,62	19,15	15,73	15,45	13,13	7,98	3,93	7,93	43,73	20,91	10,43	14,30
Mata	60-80	4,3 b	5,1 a	6,69 a	0,62 a	0,12 c	0,14 a	0,25 a	0,51 c	7,19 a	1,13 b	0,52 ^{NS}	10,85 ^{NS}	7,02 c	54,96 a
PD5	60-80	4,9 a	5,3 a	4,54 b	0,05 b	1,59 a	0,52 a	0,05 b	2,16 a	6,70 a	2,21 a	0,76 ^{NS}	10,46 ^{NS}	32,25 a	2,15 b
PD10	60-80	5,0 a	5,2 a	5,37 b	0,05 b	0,48 b	0,79 a	0,03 b	1,30 b	6,67 a	1,35 b	0,60 ^{NS}	7,75 ^{NS}	19,50 b	3,52 b
PD20	60-80	5,1 a	5,6 a	4,95 b	0,00 b	1,27 a	1,19 a	0,18 a	2,64 a	7,59 a	2,64 a	0,60 ^{NS}	7,36 ^{NS}	34,74 a	0,00 b
C.V.		0,73	6,80	4,73	20,70	14,04	23,88	21,54	14,44	6,78	11,70	40,21	21,74	7,11	20,73
Mata	80-100	4,5 c	5,0 a	5,53 a	0,24 a	0,06 b	0,11 a	0,20 a	0,37 b	5,89 a	0,61 b	0,37 ^{NS}	9,73 ^{NS}	6,19 a	39,37 a
PD5	80-100	4,9 b	5,3 a	4,79 a	0,05 b	0,76 a	0,40 a	0,03 b	1,19 a	5,98 a	1,24 a	0,87 ^{NS}	8,91 ^{NS}	19,92 a	3,83 b
PD10	80-100	5,0 b	5,0 a	3,55 a	0,05 b	0,16 b	0,46 a	0,02 b	0,64 b	4,19 b	0,69 b	0,92 ^{NS}	5,42 ^{NS}	15,28 a	6,90 b
PD20	80-100	5,1 a	5,4 a	4,87 a	0,00 b	0,55 a	0,80 a	0,14 a	1,49 a	6,36 a	1,49 a	0,42 ^{NS}	5,42 ^{NS}	23,44 a	0,00 b
C.V.		0,73	6,90	7,76	17,18	23,31	13,93	23,52	14,26	8,24	9,01	26,21	20,09	7,63	50,17
Mata	100-150	4,6 c	5,0 a	5,61 a	0,09 ^{NS}	0,06 b	0,21 ^{NS}	0,24 a	0,51 ^{NS}	6,12 ^{NS}	0,60 ^{NS}	0,50 ^{NS}	6,85 ^{NS}	8,33 a	15,67 a
PD5	100-150	4,9 b	5,3 a	4,79 b	0,00 ^{NS}	0,42 a	0,21 ^{NS}	0,02 c	0,65 ^{NS}	5,44 ^{NS}	0,65 ^{NS}	0,84 ^{NS}	6,20 ^{NS}	11,96 a	0,00 b
PD10	100-150	5,0 b	4,9 a	4,46 b	0,00 ^{NS}	0,06 b	0,29 ^{NS}	0,02 c	0,37 ^{NS}	4,83 ^{NS}	0,37 ^{NS}	0,55 ^{NS}	5,04 ^{NS}	7,67 a	0,00 b
PD20	100-150	5,1 a	5,3 a	4,54 b	0,00 ^{NS}	0,39 a	0,56 ^{NS}	0,09 b	1,04 ^{NS}	5,57 ^{NS}	1,04 ^{NS}	0,47 ^{NS}	5,04 ^{NS}	18,57 a	0,00 b
C.V.		0,72	7,95	3,60	22,56	38,19	19,37	24,88	5,46	24,04	38,76	23,99	19,08	9,37	
Mata	150-200	4,6 ^{NS}	5,2 a	4,70 a	0,14 ^{NS}	0,07 a	0,20 ^{NS}	0,18 a	0,45 a	5,15 ^{NS}	0,59 ^{NS}	0,21 ^{NS}	5,04 ^{NS}	8,64 b	24,22 a
PD5	150-200	5,0 ^{NS}	5,3 a	3,80 a	0,00 ^{NS}	0,14 a	0,16 ^{NS}	0,03 b	0,33 a	4,13 ^{NS}	0,33 ^{NS}	0,60 ^{NS}	4,65 ^{NS}	8,00 b	0,00 b
PD10	150-200	5,1 ^{NS}	5,0 a	4,37 a	0,00 ^{NS}	0,12 a	0,31 ^{NS}	0,02 b	0,45 a	4,82 ^{NS}	0,45 ^{NS}	0,50 ^{NS}	5,04 ^{NS}	9,24 b	0,00 b
PD20	150-200	5,1 ^{NS}	5,4 a	4,13 a	0,00 ^{NS}	0,21 a	0,36 ^{NS}	0,07 b	0,64 a	4,76 ^{NS}	0,64 ^{NS}	1,00 ^{NS}	4,26 ^{NS}	13,34 a	0,00 b
C.V.		9,61	9,69	9,69	22,22	25,02	30,99	13,18	9,42	17,06	40,52	31,03	10,13	52,53	

Médias de três repetições seguidas de letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott ($p < 0,05$). NS = não-significativo. Al³⁺ + H⁺ - acidez potencial; Al³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, Na⁺ - teores de alumínio, magnésio, cálcio, potássio e sódio trocáveis; SB - Soma de bases; CTC - capacidade de troca de cátions; CTC_e - capacidade de troca catiônica efetiva; P - teor de fósforo extraível por Mehlich 1; C - teor de carbono orgânico; V - saturação por bases; m - saturação por alumínio; PD 5 - sistema de plantio direto de 5 anos; PD 10 - sistema de plantio direto de 10 anos; PD 20 - sistema de plantio direto de 20 anos.

Os valores de saturação por bases (V%) foram superiores no solo PD 20 anos. Com exceção da camada de 0-5 cm, o aumento no valor de V% segue com aumento no tempo de plantio direto.

A saturação por alumínio (m%) do solo natural (Mata) é elevada em todo o perfil, persistindo elevado na camada de 10-20 e 20-40 no PD 5 anos. Valores praticamente nulos ou baixos foram observados nos solos de PD 10 e 20 anos, mesmo em profundidade, resultado semelhante ao obtido por Caires et al. (1998), em um Latossolo Vermelho distrófico de textura média, os quais observaram aumento do pH e diminuição da acidez trocável até 20 cm, após 12 meses da calagem, chegando até 60 cm, após 68 meses. A manutenção de resíduos vegetais na superfície do solo no PD diminui as variações de temperatura e de umidade, favorecendo a fauna responsável pela abertura de canais contínuos, pelos quais pode ocorrer movimentação física do calcário aplicado superficialmente (OLIVEIRA & PAVAN, 1996). Esses poros ou canais deixados pelas raízes mortas e o fendilhamento natural do solo favorecem o deslocamento de partículas finas, junto com o movimento descendente da água (ALLEONI et al., 2005).

A capacidade de troca catiônica (CTC) é um dos principais atributos químicos do solo, e é dependente da classe textural, do tipo de mineral de argila presente e do teor de matéria orgânica (BRADY, 1989; COSTA, et al., 1999). A capacidade de troca catiônica (CTC) apresentou diferença estatística entre os solos no plantio direto apenas na camada de 5-10 cm, com maior valor para o PD 20 anos, quando comparado aos demais (5 e 10 anos), diferentemente da CTC efetiva (CTC_e), a qual apresentou diferença a partir da camada de 40-60 cm. Os valores de CTC do solo de Mata estão mais elevados, pois para o cálculo é considerado os teores de hidrogênio e alumínio, os quais estão altos no solo de Mata. Quando se analisa a CTC efetiva (CTC_e), a qual é calculada com a soma das bases mais teor de alumínio (Tabela 2), pode-se observar que o PD 20 anos apresenta os maiores valores nas camadas superficiais até 40 cm.

A correlação linear dos teores de carbono orgânico com a CTC dos solos obtém-se, os valores da CTC dos colóides orgânicos (CTC-CO) e inorgânicos (CTC-CI) (COSTA et al., 1999b). A CTC dos colóides inorgânicos está relacionada ao tipo de mineral presente no solo. Na faixa de pH encontrada para os solos do presente estudo, em relação aos óxidos de Fe e de Al, há predominância de cargas positivas na superfície destes minerais, já que eles possuem ponto de carga zero (PCZ) na faixa de 8 a 10 (McBRIDE, 1989; FONTES et al., 2001), o que

se traduz em prejuízo à adsorção de cátions, pois boa parte dos sítios de adsorção está ocupada por H^+ .

Já os minerais de argila silicatada, como a esmectita e vermiculita, podem apresentar CTC maior que $100 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (COSTA, 1999b), independente do pH. Em solos com baixo teor destes minerais, como os Latossolos, a CTC dos colóides orgânicos é de grande importância, pois a matéria orgânica possui alta densidade de carga superficial negativa, contribuindo para a CTC desses solos, apresentando correlação positiva entre o teor de carbono e a CTC (Figura 1), devido a homogeneidade na distribuição no tamanho de partículas e mineralogia em profundidade (COSTA et al., 2004).

O valor de CTC dos colóides orgânicos foi 571, 329, 505 e 444 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ para os solos de Mata, PD 5, 10 e 20 anos, respectivamente. Apesar de apresentar os maiores valores de carbono orgânico, o PD de 5 anos apresentou menor valor de CTC para os colóides orgânicos. Este fato pode estar relacionado ao tipo de material orgânico presente no solo ao longo do tempo de implantação do plantio direto, já que, em sistemas com material orgânico mais evoluído, predominam substâncias húmicas e fúlvicas, mais reativas, resultando em maior CTC orgânica. Além disso, no PD 10 anos é empregado o sistema de integração lavoura-pecuária, conferindo maior aporte vegetal quando comparado aos outros sistemas, resultando em maiores valores de CTC orgânica entre os solos em plantio direto.

A matéria orgânica é constituída basicamente por dois tipos de substâncias, as húmicas, como ácido húmico, ácido fúlvico e humina, e as biomoléculas, como proteínas, aminoácidos, polissacarídeos, ácidos orgânicos de baixo peso molecular, ceras e outros (SPOSITO, 2008). As biomoléculas têm características físicas e químicas definidas e são geralmente atacadas por micro-organismos. As substâncias húmicas são os maiores constituintes do solo, com longo tempo de permanência, apresentando alta densidade de carga superficial, contribuindo para a CTC dos solos. São os grupamentos carboxílicos e fenólicos presentes em grande número na estrutura de ácidos húmicos e fúlvicos os maiores responsáveis pela capacidade adsorptiva da matéria orgânica (SPOSITO, 2008).

Em relação aos colóides inorgânicos, a maior contribuição na CTC foi para o PD 5 e 20 anos, apresentando relação inversa aos colóides orgânicos, ou seja, os solos com maior CTC dos colóides orgânicos apresentaram menores valores de CTC dos colóides inorgânicos, corroborando com resultados obtidos em Latossolos por Costa et al. (1999b).

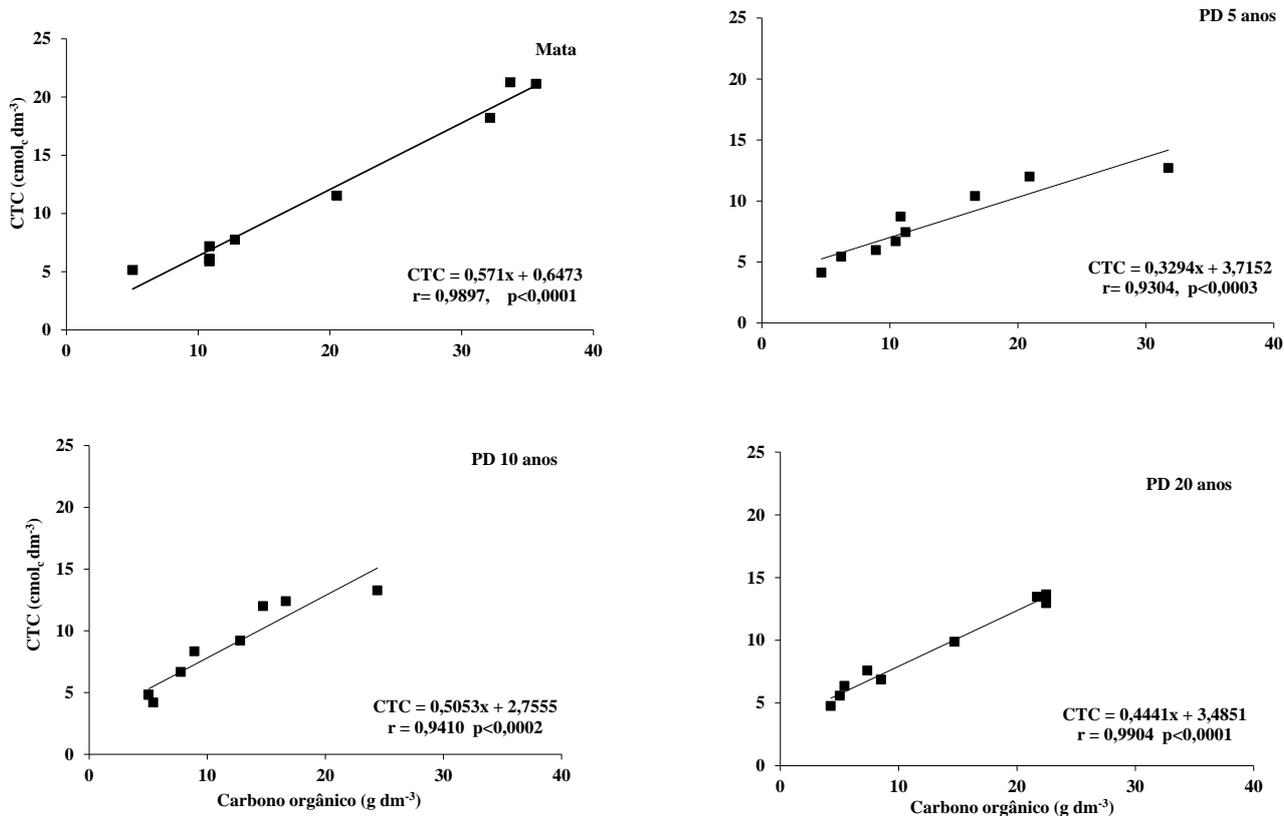


Figura 1. Capacidade de troca catiônica (CTC) e teor de carbono orgânico dos LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão. PD 5 - sistema de plantio direto de 5 anos; PD 10 - sistema de plantio direto de 10 anos; PD 20 - sistema de plantio direto de 20 anos.

4.3 MINERALOGIA DOS SOLOS

4.3.1 Análises químicas

O ferro total compreende o teor de ferro extraído pela dissolução total dos minerais, incluindo aluminossilicatos primários e secundários, assim como óxidos de ferro pedogênicos e litogênicos (INDA JUNIOR, 2002). Os teores de ferro total (Fe_t) foram elevados para todos os solos da fração argila total (Tabela 3), com teores variando de 21,18 a 26,93 %, em massa. Tanto na superfície (0-5 cm) quanto para a camada de 100-150 não foram observadas diferenças significativas quanto ao teor total de ferro.

O elevado teor de ferro é semelhante aos obtidos por outros autores como Costa (1996) e Sambatti (2004) para a mesma classe de solos, e são consequências do material de origem, resultante de rochas vulcânicas básicas, pertencente ao Grupo Bauru, formação Serra Geral.

Na fração argila fina, os valores de ferro total variaram de 10,30 a 16,84% em massa, em superfície, não diferindo estatisticamente. Menores valores de Fe_t observados nesta fração, além dos menores valores de Al_t , indicam aumento no teor de sílica quando comparado com a argila total, indicando que parte da fração argila fina é mineralogicamente mais jovem do que a argila total. Em profundidade, os teores de Fe_t apresentaram diferença significativa entre os solos, sendo o maior valor observado no solo de Mata e PD 10 anos, seguido do PD 20 anos e PD 5 anos.

Além do teor de ferro total, outra importante determinação é a dos teores de óxidos de ferro e alumínio pedogênicos (Fe_d e Al_d), extraídos pelo método DCB (MEHRA & JACKSON, 1960). Na fração argila total, os solos de 5 e 10 anos apresentaram os maiores valores de óxidos de ferro pedogênicos (Fe_d), diferindo do solo de Mata e PD 20 anos, o qual apresentou o menor teor de Fe_d , na profundidade de 0-5 cm, resultando, conseqüentemente, em menores valores da razão Fe_d/Fe_t . Esse fato pode ser explicado pela ocorrência de microambientes redutores, criados ao longo do tempo pelo não revolvimento do solo e pela presença da matéria orgânica (SPOSITO, 2008), os quais estariam dissolvendo os óxidos de ferro da superfície e propiciando a neoformação de outros minerais, além do aumento do valor de Fe_d em profundidade. Além disso, podem estar ocorrendo aumento dos minerais presentes na fração desferrificada, como a caulinita, mineral silicatado que possui ferro em sua estrutura.

Já a fração argila fina, em superfície, não apresentou diferença significativa quanto ao teor de Fe_d entre os solos. Estes resultados indicam que o ferro da solução pode estar formando, preferencialmente, nesta fração, minerais pedogênicos, como a goethita e ferrihidrita, em detrimento da formação de aluminossilicatos como a caulinita.

A relação Fe_d/Fe_t indica o estágio de intemperismo, com valores elevados para solos mais intemperizados, como os observados para Latossolos maiores que 0,80 (ALLEONI & CAMARGO, 1995; MELO et al., 1984; KAMPF et al., 1988). Jiang et al. (2011), trabalhando em uma cronosequência de solos derivados de basalto, constataram que a relação Fe_d/Fe_t aumentou com o aumento da idade dos solos, com valores, para os primeiros centímetros, de 0,65, 0,82 e 0,93 para os solos de 10, 1330 e 2290 quilo ano, respectivamente.

Nos solos estudados, na fração argila total, observa-se menor relação Fe_d/Fe_t na Mata e PD de 20 anos em superfície, com valores de 0,80 e 0,79, respectivamente, diferindo estatisticamente do PD de 5 e 10 anos, indicando que o restante do ferro (aproximadamente 20%), nos solos de Mata e 20 anos, está presente na estrutura de argilominerais, aluminossilicatos primários ou óxidos de ferro litogênicos (INDA JUNIOR, 2002). Nos outros sistemas (PD 5 e PD 10), elevados valores da razão (0,98 e 0,97) indicam que a maior parte do ferro está na forma de óxidos de ferro pedogênicos. Além disso, menores valores da relação Fe_d/Fe_t indicam a diminuição dos minerais pedogênicos (hematita, goethita e maghemita) em detrimento do surgimento de minerais de argila, como caulinita, e minerais de argila 2:1 (esmectitas e vermiculitas).

Na fração argila fina, o PD 5 e 20 anos apresentaram os menores valores, diferindo da Mata e PD 10 anos.

Tabela 3. Teores de Fe e Al extraídos por ataque sulfúrico (Fe_t e Al_t), por ditionito-citrato-bicarbonato (Fe_d e Al_d), por oxalato ácido de amônio (Fe_o e Al_o) e relações pedogênicas (Fe_d/Fe_t e Fe_o/Fe_d) das frações argila total e fina de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão

Solo	Prof	% (massa)									SI cmol mol ⁻¹
		Fe _t	Fe _d	Fe _o	Fe _d /Fe _t	Fe _o /Fe _d	Al _t	Al _d	Al _o	Al _o /Al _d	
Argila total											
Mata	0-5	23,95 a	19,25 b	4,31 a	0,80 b	0,22 a	22,05 ^{ns}	2,08 b	1,39 ^{ns}	0,67 a	9,75 b
PD 5	0-5	24,38 a	23,89 a	1,71 b	0,98 a	0,07 a	22,61 ^{ns}	2,05 b	1,12 ^{ns}	0,54 a	7,93 c
PD 10	0-5	25,13 a	24,34 a	1,58 b	0,97 a	0,06 a	22,56 ^{ns}	1,93 b	1,21 ^{ns}	0,63 a	7,37 c
PD 20	0-5	21,65 a	17,05 c	2,40 b	0,79 b	0,14 a	23,98 ^{ns}	3,00 a	1,31 ^{ns}	0,44 a	14,97 a
C.V. %		2,94	3,53	15,04	5,48	17,00	8,28	3,61	8,91	8,48	3,08
Mata	100-150	21,18 a	20,46 b	1,23 ^{ns}	0,97 ^{ns}	0,06 ^{ns}	22,86 ^{ns}	1,80 a	1,18 ^{ns}	0,66 a	8,09 a
PD 5	100-150	24,16 a	18,05 b	0,91 ^{ns}	0,75 ^{ns}	0,05 ^{ns}	19,82 ^{ns}	1,69 a	1,05 ^{ns}	0,62 a	8,60 a
PD 10	100-150	26,93 a	26,20 a	1,25 ^{ns}	0,97 ^{ns}	0,05 ^{ns}	25,11 ^{ns}	2,00 a	1,24 ^{ns}	0,62 a	7,09 a
PD 20	100-150	23,16 a	19,15 b	1,01 ^{ns}	0,83 ^{ns}	0,05 ^{ns}	25,32 ^{ns}	2,23 a	1,14 ^{ns}	0,51 a	10,45 a
C.V. %		4,52	8,35	15,21	8,76	85,72	7,63	4,76	6,58	8,82	9,77
Argila fina											
Mata	0-5	12,37 a	12,06 a	1,88 b	0,98 a	0,16 b	14,61 b	2,90 a	1,90 a	0,65 b	19,41 ^{ns}
PD 5	0-5	13,69 a	11,20 a	0,54 c	0,82 b	0,05 c	12,87 c	2,76 a	2,39 a	0,87 a	19,82 ^{ns}
PD 10	0-5	10,30 a	9,97 a	0,76 c	0,97 a	0,08 c	8,42 d	2,27 a	1,98 a	0,87 a	18,56 ^{ns}
PD 20	0-5	16,84 a	12,80 a	3,12 a	0,65 b	0,24 a	16,16 a	3,00 a	1,51 a	0,50 b	19,03 ^{ns}
C.V. %		5,45	3,07	13,57	5,95	8,44	2,74	6,06	5,71	9,05	4,98
Mata	100-150	18,91 a	11,76 b	0,45 a	0,62 c	0,04*	10,23 a	2,16 a	2,04 a	0,94 a	15,52 a
PD 5	100-150	10,95 c	10,75 c	0,35 b	0,98 a	0,03*	14,42 a	1,83 a	1,79 a	0,98 a	14,09 a
PD 10	100-150	18,02 a	13,63 a	0,49 a	0,76 b	0,04*	9,58 a	2,73 a	1,38 a	0,50 c	16,69 a
PD 20	100-150	14,49 b	10,42 c	0,47 a	0,72 b	0,05*	12,78 a	2,37 a	1,63 a	0,69 b	18,53 a
C.V. %		5,06	1,34	2,56	3,56		8,22	5,30	7,27	2,50	4,86

Médias de duas repetições seguidas de letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott ($p < 0,05$). NS = não significativo a 5% de probabilidade. * = análise de variância não-significativa. Fe_t e Al_t – teores de ferro e alumínio extraíveis por ataque sulfúrico; Fe_d e Al_d – teores de ferro e alumínio extraíveis por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio; Fe_o e Al_o – teores de ferro e alumínio extraíveis por oxalato ácido de amônio; SI – substituição isomórfica de ferro por alumínio estimada pelo Fe_d e Al_d. PD 5 - sistema de plantio direto de 5 anos; PD 10 - sistema de plantio direto de 10 anos; PD 20 - sistema de plantio direto de 20 anos.

No processo de liberação do ferro pelo intemperismo de minerais primários e/ou redução de minerais cristalinos, podem ser formados minerais de ferro pobremente cristalinos, como também minerais de argila silicatados com ferro em sua estrutura, como as esmectitas e caulinitas, por exemplo. A diferença entre o teor de Fe_t e Fe_d fornece o valor de ferro presente no resíduo desferrificado. A Figura 2 mostra a relação entre o teor de ferro total e o teor de ferro nos minerais de argila. Pode-se notar que a argila total possui correlação negativa, ao contrário da argila fina, mostrando que na menor fração parte do ferro liberado na solução está relacionado com minerais silicatados, ao passo que na argila total o ferro está participando da formação de minerais de ferro pobremente cristalinos.

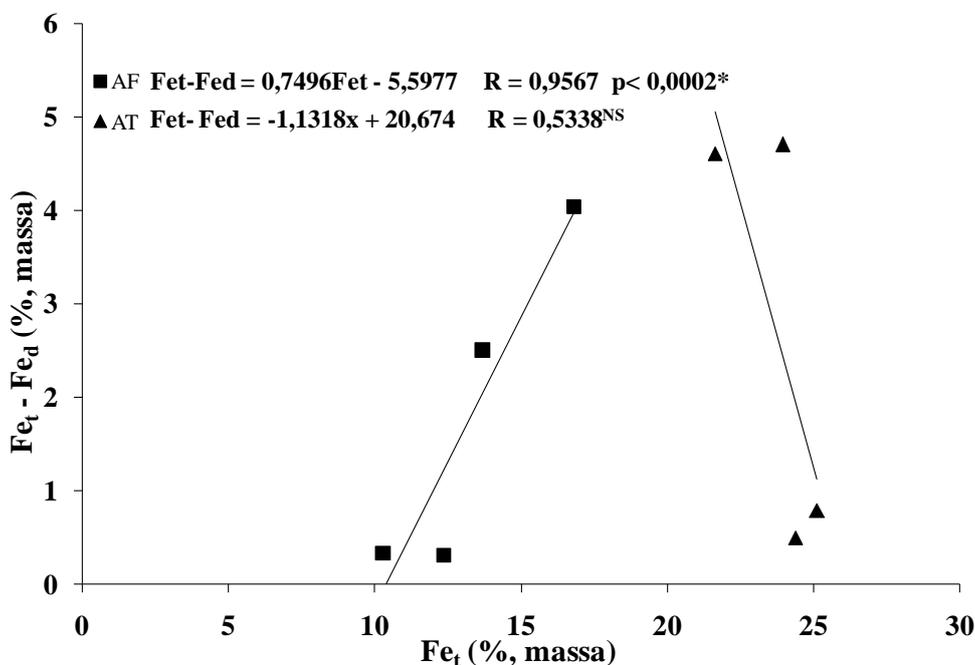


Figura 2. Relação entre ferro total (Fe_t) e teor de ferro de minerais 2:1 ($Fe_t - Fe_d$) das frações argila total e fina, na camada de 0-5 cm, de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão. * - significativo a 5% de probabilidade; NS - não significativo.

Os teores de ferro e alumínio extraídos por oxalato ácido de amônio (Fe_o e Al_o) estimam o teor de compostos de baixa cristalinidade, principalmente ferrihidrita, e dos elementos complexados na matéria orgânica, e tendem a decrescer com o intemperismo do solo. A matéria orgânica forma um complexo organo-mineral com os óxidos de ferro e alumínio pobremente cristalinos, aumentando a estabilidade de ambos (CHOROVER, 2004),

dificultando o processo de decomposição da matéria orgânica e a transformação dos minerais pobremente cristalinos, como a ferrihidrita, em minerais mais cristalinos, como hematita ou goethita (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989). Carvalho Filho (1989) observou relação entre a quantidade de matéria orgânica e os teores de Fe e Al pobremente cristalinos, relatando que onde há maior quantidade de matéria orgânica há maiores teores de Fe_o . Devido ao acúmulo de matéria orgânica proporcionado pelo sistema de plantio direto, a Mata, em superfície, apresentou maior valor de Fe_o e Al_o , diferindo dos solos cultivados, na argila total. Na argila fina, os solos em PD 5 e 10 anos apresentaram os menores valores, diferindo da Mata e PD 20 anos, o qual apresentou o maior valor de Fe_o .

A argila total não apresentou diferença significativa da razão Fe_o/Fe_d em superfície, ao passo que a argila fina apresentou diferenças, com maiores valores nos solos com maior aporte de matéria orgânica (Mata) maior tempo de adoção do sistema de plantio direto (PD de 20 anos), indicando o aumento no teor de óxidos de ferro menos cristalinos. Já em profundidade, os baixos valores da razão indicam a predominância de óxidos de Fe cristalinos (hematita, goethita e maghemita), resultado semelhante ao obtido por Inda Junior et al. (2007). Na fração argila fina, para o PD 20 anos, o valor de Fe_o/Fe_d foi maior que na fração argila total, indicando que os minerais pobremente cristalinos, representados nesta fração pela ferrihidrita e goethita mal cristalizada, estão presentes em maiores quantidades nas menores frações, refletindo o comportamento de solos de regiões temperadas, onde a razão Fe_o/Fe_d varia de 0,2 a 0,4 (CORNELL & SCHWERTMANN, 1996).

Além dos teores de óxidos de ferro pedogênicos, a extração com DCB possibilita estimar o teor de outros elementos presentes na estrutura dos óxidos de ferro pela substituição isomórfica (SI) (SCHWERTMANN & LATHAN, 1986; KAMPF & SCHWERTMANN, 1998) sendo o alumínio o principal elemento substituinte.

Os baixos teores de Al_d em relação ao Al_t mostram que a maioria do alumínio está associado aos minerais gibbsita, caulinita e minerais de argila 2:1. Os maiores teores de Al_d na fração argila fina, quando comparada a total, podem ser explicados pela dissolução da caulinita e gibbsita presentes nesta fração que por possuir partículas de menores tamanhos (<0,2 mm) podem ter sido dissolvidos ao longo do tempo de extração, fato já relatado por Curi (1983) para argila total. Nesta mesma fração, o PD 20 anos apresentou maior teor de Al_d , diferindo dos demais solos, ao passo que na argila fina não houve diferença estatística entre os tratamentos.

Através dos valores obtidos na extração por DCB, é possível inferir sobre a SI nos óxidos de ferro. Na argila total, os valores de SI calculado no PD 5 e 10 anos diferiram da Mata e PD 20 anos, apresentando neste maior valor de SI em superfície. Para a Mata, o valor de SI está relacionado ao elevado teor de alumínio no solo, já que a SI tem relação com a atividade do alumínio em solução, sendo mais elevada em solos mais ácidos. No PD 20 anos, o teor de alumínio é diminuído em solução pela elevação de pH, complexação por material orgânico e pela precipitação desse elemento pela calagem. O Al precipitado pode passar para a estrutura dos minerais, por SI.

Na argila fina, os valores de SI foram maiores quando comparados com a argila total, com valores próximos de 15 cmol mol^{-1} . Segundo Schwertmann (1988), para solos mais intemperizados, a SI tende ser maior que 15 cmol mol^{-1} . Maiores valores de SI na fração argila fina podem ser explicados, pois nessa fração há a presença da goethita (Tabela 2), a qual, juntamente com a hematita, contribuem para a SI nesses solos, ao passo que na argila total a goethita não foi observada.

4.3.2 Difractometria de Raios-X (DRX) dos solos

A Figura 3 mostra os DRXs da fração areia dos solos. Esta fração dos solos estudados é constituída quase em sua totalidade por grãos de quartzo (Figura 3) devido a sua grande resistência ao intemperismo, resultado do seu arranjo tridimensional, com ligações covalentes Si-O-Si (SHULZE, 1989).

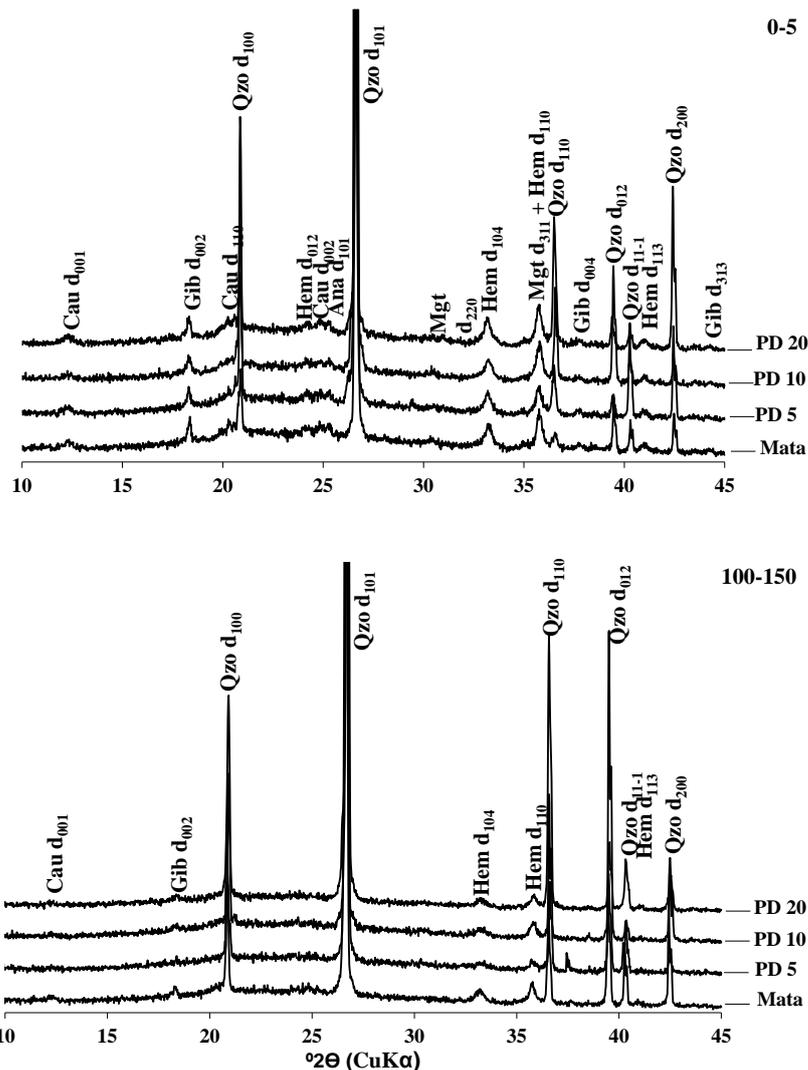


Figura 3. Difratomogramas de raios-X da fração areia de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão. Cau, caulinita; Gib, gibbsita; Qzo, quartzo; Hem, hematita; Ana, anatásio; Mgt, magnetita. PD 5 - sistema de plantio direto de 5 anos; PD 10 - sistema de plantio direto de 10 anos; PD 20 - sistema de plantio direto de 20 anos.

Além do quartzo, na fração areia, podem ser identificados também, por difratometria de raios-x, os minerais caulinita, gibbsita, hematita, anatásio e magnetita (Figura 3).

Os DRX da areia aquecida mostram o desaparecimento dos reflexos da caulinita (Figura 4), comprovando ser este o mineral presente na fração areia. A caulinita, após aquecimento, é dissolvida, liberando Al ao meio e formando óxido de Si, não possuindo mais uma estrutura cristalina, não sendo mais detectado seu reflexo característico. Melo et al. (2002) também detectaram a presença da caulinita na fração areia e observaram por microscopia

eletrônica de varredura (MEV) que o mineral aparece na forma de agregados, juntamente com óxidos de Fe.

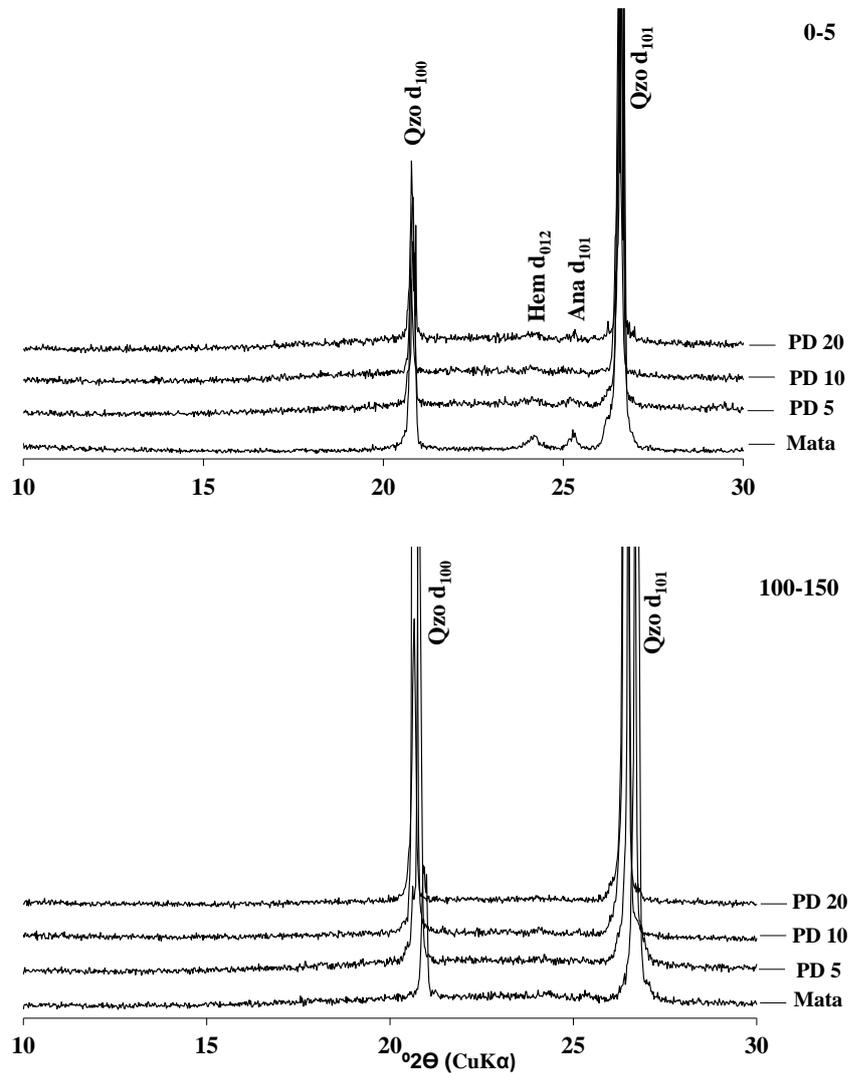


Figura 4. Difratoqramas de raios-X da fração areia aquecida a 450°C de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão. Cau, caulinita; Qzo, quartzo; Hem, hematita; Ana, anatásio. PD 5 - sistema de plantio direto de 5 anos; PD 10 - sistema de plantio direto de 10 anos; PD 20 - sistema de plantio direto de 20 anos.

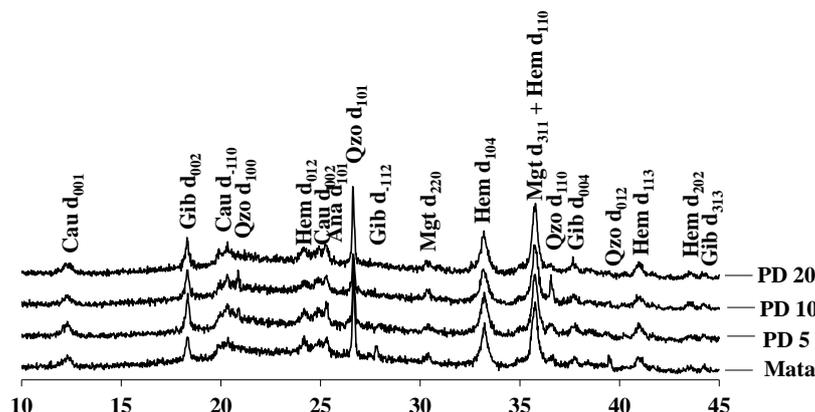
A caulinita não é formada, exclusivamente, a partir do intemperismo de minerais primários, podendo ser formada, dependendo das condições pedoambientais, de outros minerais secundários, como a esmectita (MELO & WYPYCH, 2009). Além disso, pode ser formada pela dissolução de minerais primários e por precipitação do Si e Al presentes na solução do solo.

A presença da caulinita na fração areia dos solos pode ser explicada pela transformação direta de minerais primários em caulinitas na forma de flocos, com reflexos detectados por DRX. Pinto et al. (1972) também detectaram a presença de caulinita na fração areia. Campos et al. (2011), trabalhando com Latossolos e Argissolos da região amazônica, detectaram na fração areia os minerais caulinita, gibbsita, quartzo, goethita, hematita e feldspatos. O maior teor de Si na solução do solo facilita a recombinação com o Al para formação da caulinita (MELO & WYPYCH, 2008).

Os reflexos da caulinita na fração areia são característicos de minerais com baixa cristalinidade. A baixa cristalinidade da caulinita é atribuída ao alto grau de desordem estrutural do mineral (HUGHES & BROWN, 1979). A desordem na estrutura da caulinita pode ser provocada pela presença de resíduos de minerais do tipo 2:1, ou pela presença de ferro na camada octaédrica, substituindo em pequena quantidade o Al (MELO et al., 2001). Adicionalmente sobre o efeito do ferro na redução da cristalinidade da caulinita, Ker (1995) comenta que o alto teor do elemento na solução do solo retarda a cristalização da caulinita.

A fração silte dos solos estudados apresentou os mesmos minerais presentes na fração areia, com diferenças apenas nas intensidades dos reflexos destes minerais, com menores intensidades para o quartzo, e maiores para a maghemita (Figura 5).

A presença dos minerais gibbsita e caulinita na fração silte, embora estes minerais possam ocorrer nesta fração, pode indicar que o nível de energia utilizado no processo de separação/dispersão das partículas não foi suficiente para a sua remoção completa, podendo explicar também a presença da caulinita na fração areia. Trabalho de Melo (1998) mostrou, através de MEV, que a caulinita na fração silte encontrava-se na forma de agregados bastantes estáveis, resistindo à dispersão com NaOH 0,2 mol L⁻¹ e as vibrações ultrasônicas durante a separação das frações. Além disso, a gibbsita oferece maior resistência aos agregados à dispersão (NETTO, 1996; FERREIRA et al., 1999; RESENDE et al., 1999). Pinto (1972), trabalhando com Cambissolos, relatou que a presença da caulinita na fração silte desses solos pode estar relacionado também com a presença de pseudomorfos de caulinita do tamanho de silte.



100-150

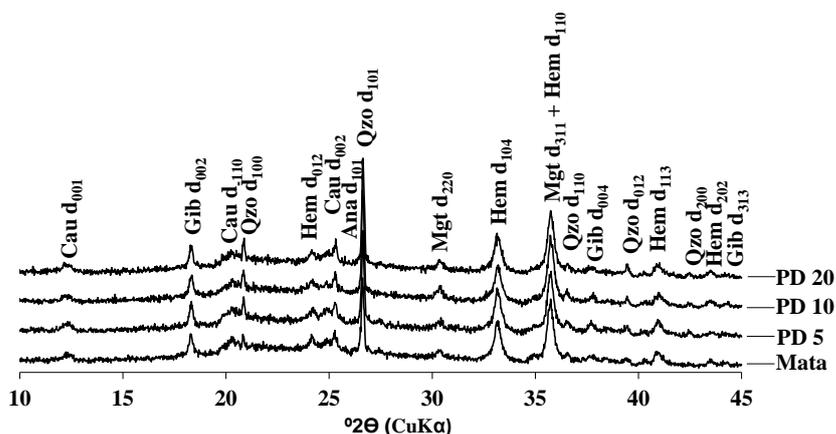


Figura 5. Difratomogramas de raios-X da fração silte de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão. Cau, caulinita; Gib, gibbsita; Qzo, quartzo; Ana, anatásio; Hem, hematita; Mgt, magnetita. PD 5 - sistema de plantio direto de 5 anos; PD 10 - sistema de plantio direto de 10 anos; PD 20 - sistema de plantio direto de 20 anos.

A Figura 6 mostra o DRX da fração argila dos solos estudados nas profundidades de 0-5 e 100-150. Os minerais identificados nesta fração são caulinita, gibbsita, hematita e maghemita, além do óxido de titânio rutilo.

Os reflexos no difratograma da fração argila são relativamente mais intensos do que os correspondentes nas frações areia e silte. Esse efeito é característico de dispersão do feixe de raios-X por partículas pequenas ($< 2 \mu\text{m}$) nessa fração (FABRIS, 2009).

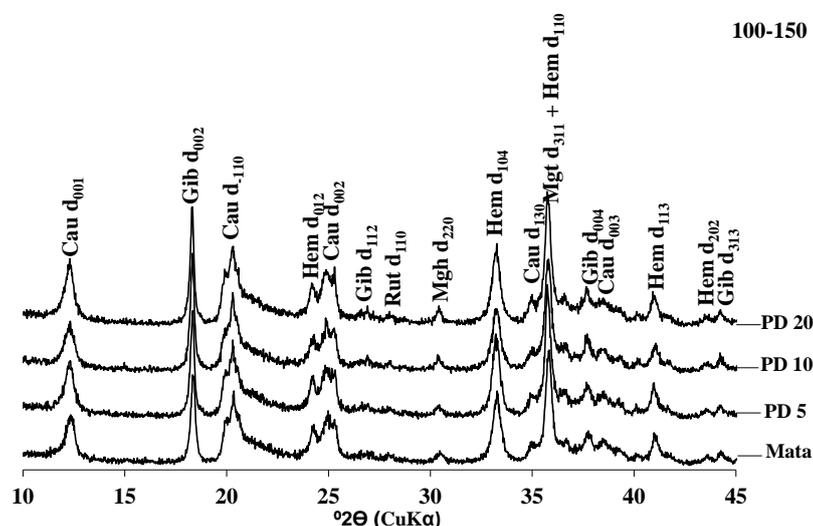
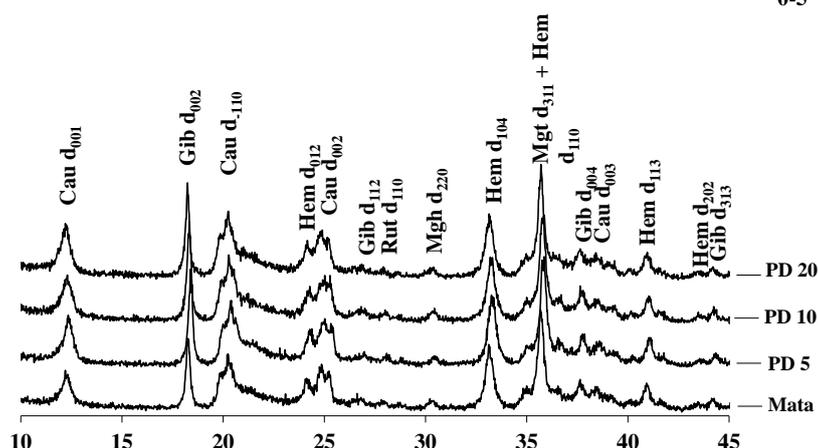


Figura 6. Difratomogramas de raios-X da fração argila de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão. Cau, caulinita; Gib, gibbsita; Hem, hematita; Rut, rutilo; Mgh, maghemita. PD 5 - sistema de plantio direto de 5 anos; PD 10 - sistema de plantio direto de 10 anos; PD 20 - sistema de plantio direto de 20 anos.

A presença de reflexos intensos de gibbsita está relacionada com o tipo de material de origem. Rochas de origem basáltica apresentam baixo teor de mineral feldspato, mineral principal que origina a gibbsita no processo de intemperismo. Além disso, o intemperismo destes solos é elevado, removendo a sílica presente na caulinita, originando gibbsita em detrimento da caulinita (KER, 1995).

Os difratogramas referentes à fração argila total e argila fina após tratamento para concentração dos óxidos de ferro estão representados nas Figuras 7 e 8, respectivamente. Os

óxidos de Fe identificados por DRX nos solos foram maghemita e hematita na fração argila total e argila fina, além da goethita presente apenas na fração argila fina (Figuras 7 e 8). Outro mineral presente é o anatásio, mineral de titânio associado ao intemperismo da ilmenita, observado nos difratogramas de raios-X.

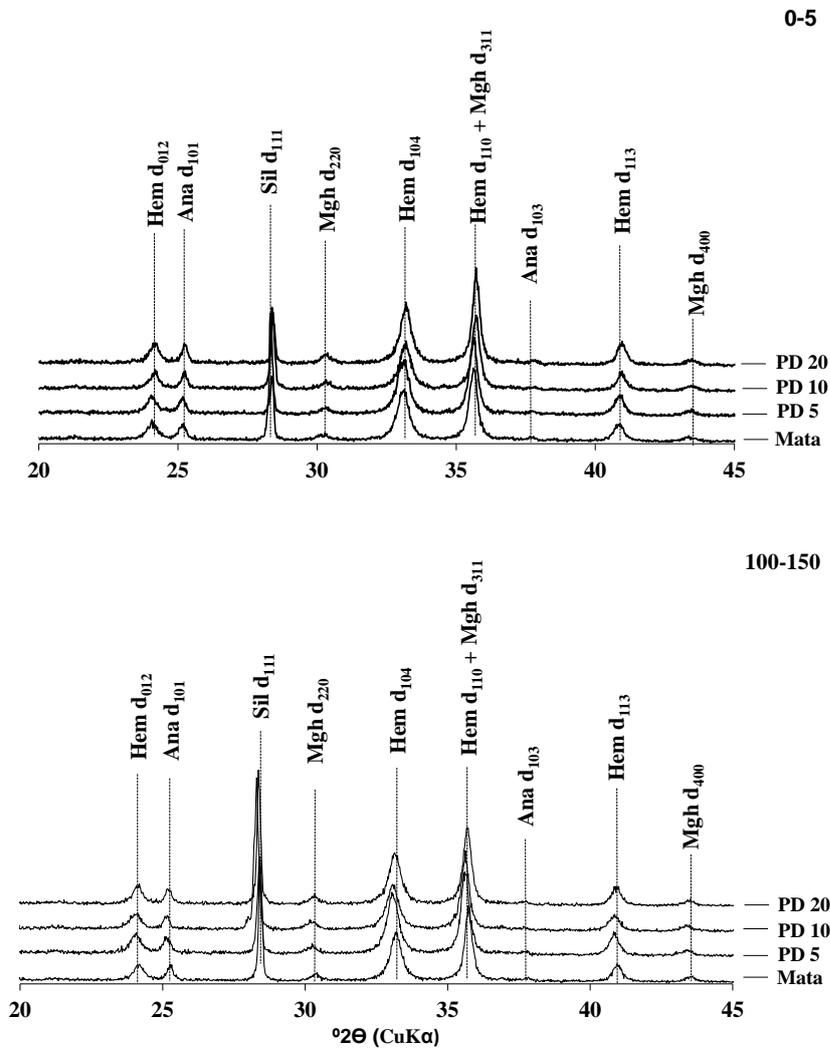


Figura 7. Difratogramas de raios-X dos óxidos de ferro concentrados nas profundidades de 0-5 e 100-150 cm da fração argila total de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão. Hem = hematita; Ana = anatásio; Sil = silício; Mgh = maghemita. PD 5 = plantio direto de 5 anos; PD 10 = plantio direto de 10 anos; PD 20 = plantio direto de 20 anos.

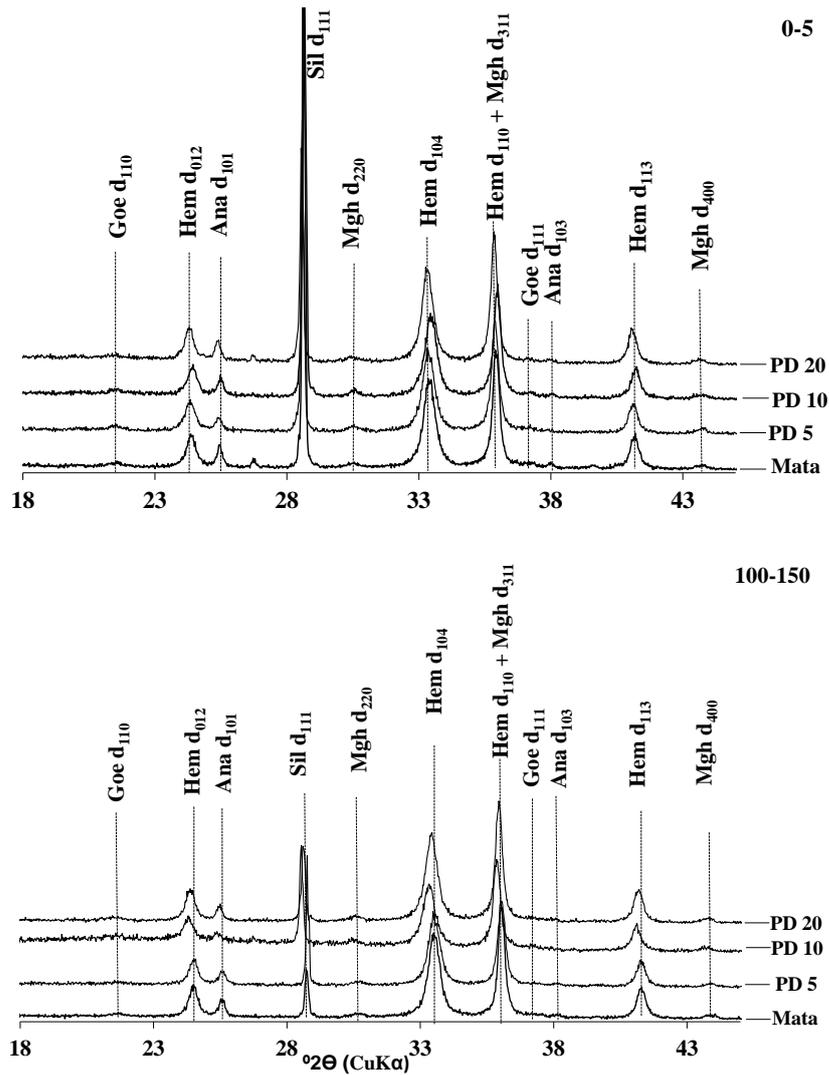


Figura 8. Difratogramas de raios-X dos óxidos de ferro concentrados nas profundidades de 0-5 e 100-150 cm da fração argila fina de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão. Goe = Goethita; Hem = hematita; Ana = anatásio; Sil = silício; Mgh = maghemita; PD 5 = plantio direto de 5 anos; PD 10 = plantio direto de 10 anos; PD 20 = plantio direto de 20 anos.

4.3.3 Porcentagem e diâmetro médio do cristalito dos óxidos de ferro na argila total e fina

A quantidade de hematita, goethita e maghemita das frações argila total e fina está na Tabela 4. Os teores de hematita variaram de 73,10 a 83,06 % na argila total e 80,87 a 90,96 % na argila fina, sendo o mineral predominante nas duas frações. Os teores de goethita variam de

1,84 a 4,48 %. A quantidade de maghemita variou de 16,94 a 26,90% na argila total e 7,35 a 14,75% na argila fina. A quantidade de óxidos de Fe mais cristalinos (hematita, maghemita e goethita) obtida foi elevada, devido aos solos serem derivados de material de origem rico em ferro, como o basalto (GHIDIN, 2003).

A quantidade de óxidos de ferro no solo depende diretamente do material de origem e do grau de intemperismo dos minerais. Solos originados de rochas máficas (basaltos e diabásios) e altamente intemperizados possuem altos teores de óxidos ferro, encontrados, principalmente, na forma de hematita e/ou goethita (SINGH & GILKES, 1992; FISCHER & SCHWERTMANN, 1975).

Tabela 4. Concentração de maghemita (Mgh), hematita (Hem), goethita (Goe), relação Hem/Hem+Goe e substituição isomórfica (SI) calculada por difratograma de raios-X nos óxidos de ferro concentrados das frações argila total e fina de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão

Solo	Prof.	Mgh	Hem	Goe	Hem/Hem+Goe	SI – DRX (cmol mol ⁻¹)		
						Mgh	Hem	Goe
%								
Argila Total								
Mata	0-5	21,20	78,80	NI	1,00	0	17,05	NI
PD 5	0-5	17,54	82,46	NI	1,00	0	9,20	NI
PD 10	0-5	22,44	77,56	NI	1,00	0	10,26	NI
PD 20	0-5	21,91	78,09	NI	1,00	0	9,61	NI
Mata	100-150	18,51	81,49	NI	1,00	0	20,22	NI
PD 5	100-150	17,45	82,55	NI	1,00	0	13,47	NI
PD 10	100-150	26,90	73,10	NI	1,00	0	13,05	NI
PD 20	100-150	16,94	83,06	NI	1,00	0	12,64	NI
Argila fina								
Mata	0-5	12,57	84,18	3,25	0,96	0	28,95	31,25
PD 5	0-5	12,61	85,55	1,84	0,98	0	18,34	31,07
PD 10	0-5	11,23	85,87	1,38	0,98	0	18,61	32,61
PD 20	0-5	12,93	85,89	2,91	0,97	0	18,24	33,49
Mata	100-150	10,33	86,54	3,13	0,96	0	28,56	35,14
PD 5	100-150	7,35	90,96	1,69	0,98	0	20,76	35,10
PD 10	100-150	14,64	80,87	4,48	0,95	0	13,09	32,92
PD 20	100-150	14,75	81,53	3,72	0,96	0	17,69	34,47

PD 5 - sistema de plantio direto de 5 anos; PD 10 - sistema de plantio direto de 10 anos; PD 20 - sistema de plantio direto de 20 anos. NI- não identificado.

O processo de formação da hematita e da goethita é influenciado por fatores ambientais (SCHWERTMANN, 1988) os quais determinam qual espécie mineral irá predominar no solo. O íon Fe liberado da rocha pode precipitar como goethita ou ferrihidrita, dependendo da atividade desse íon na solução. O produto de solubilidade (Kps) da ferrihidrita

é maior que o da goethita (10^{-38} e 10^{-42} , respectivamente), que exige maior quantidade de ferro em solução para que sua formação ocorra em detrimento da goethita (PÖTTER & KÄMPF, 1981; SCHWERTMANN, 1988; SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989). Em solos originados de rochas com alto teor de ferro, onde o processo de liberação deste elemento é alto, o óxido de ferro predominante é a hematita. Segundo Kämpf (1981), altas temperaturas favorecem a formação da hematita, enquanto pH baixo, alta umidade e alto teor de carbono orgânico favorecem a formação da goethita. Em geral, a baixa cristalinidade dos óxidos de ferro está relacionada a uma elevada taxa de liberação de íons ferro pelo intemperismo e pelo alto teor de matéria orgânica no solo.

A ferrihidrita é considerada um precursor da hematita, sendo formada pela desidratação e rearranjo do ferro na estrutura da ferrihidrita, ocorrendo este processo em ambientes com altas temperaturas e baixa umidade. A influência da temperatura e umidade explica a predominância de goethita nas regiões frias e úmidas, enquanto que, em regiões mais quentes, predominam solos hematíticos.

O aparecimento da goethita pode ser explicado, pois a matéria orgânica pode influenciar na formação preferencial da goethita em relação à hematita, conhecido como efeito anti-hematítico (KÄMPF & SCHWERTMANN, 1983; KER & RESENDE, 1990). A explicação para esse fato é de que ânions orgânicos complexam o Fe^{3+} , diminuindo a sua atividade em solução, favorecendo a formação da goethita, devido ao seu baixo Kps. Sob condições bioclimáticas muito ativas, muita umidade e grande atividade biológica, como na Mata e plantio direto com longo tempo de implantação (20 anos), o solo tenderá a formar goethita.

Apesar do aparecimento da goethita na fração argila fina, os teores de hematita foram maiores nesta fração quando comparados à argila total. A explicação é que a goethita está se formando em detrimento da dissolução da maghemita, a qual é chamada de dissolução preferencial. Além disso, o mineral precursor da hematita (ferrihidrita) também está presente nesta fração.

Os valores da relação Hem/Hem+Goe obtidos para os solos avaliados (Tabela 4) apresentaram-se dentro do critério proposto por Kämpf et al. (1988) para a classificação dos Latossolos quanto à predominância relativa de hematita e goethita. Todos os Latossolos do presente trabalho foram considerados hematíticos, pois apresentaram valores de Hem/Hem + Goe maiores que 0,6.

Os fatores que influenciam a atividade do Al solúvel são pH e a concentração de Si (DIDIER et al., 1983) e explicam porque goethitas em ambientes gibsíticos e altamente desilicatados possuem altos valores de substituição isomórfica do Al. KÄMPF et al. (1988) registraram valores máximos de 36 cmol mol⁻¹ para goethita e uma faixa de 4 a 17 cmol mol⁻¹ para hematita.

Os valores de substituição isomórfica (SI), calculados por difratometria de raios-x (DRX) de Fe por Al na goethita na fração argila fina, variaram de 31,07 a 35,14 cmol mol⁻¹ (Tabela 4). Já para a hematita, os valores de SI foram menores, ficando entre 13,09 a 28,95 cmol mol⁻¹, como esperado (SCHWERTMANN & KÄMPF, 1985). Porém, os valores encontrados na fração argila fina, para a hematita, foram maiores que os da fração argila total e dos valores citados na literatura. Os altos valores de SI, calculados por DRX para a fração argila fina, podem ser explicados devido aos erros na detecção dos reflexos decorrentes do pequeno tamanho da partícula. Segundo Fabris et al. (2009), o grau de cristalinidade também influencia os resultados quantitativos, pois cristalitos menores que 0,2 µm causam incrementos no valor da LMA. Além disso, há a possibilidade de altos valores de substituição para a hematita, como indicado por Fabris et al. (1985), que comentaram a obtenção de hematitas sintéticas com mais de 30 cmol mol⁻¹.

Valores nulos de SI da maghemita podem ser explicados pela origem desse mineral, pois maghemitas pedogênicas originadas da oxidação da magnetita litogênica não apresentam Al³⁺ em sua estrutura, ao contrário de maghemitas originadas de outros óxidos com SI, como hematitas ou goethitas, pelo aquecimento (SCHWERTMANN & FECHTER, 1984).

O diâmetro médio do cristalito (DMC) fornece informações sobre o crescimento dos cristais. Para a hematita, o DMC (110) foi maior que o DMC (104) para as duas frações (Tabela 5), corroborando com resultados obtidos por Netto (1996), o qual sugeriu que a hematita com este comportamento possui forma de placa.

Segundo Schwertmann & Carlson (1994), a variação dos tamanhos dos cristais nos óxidos de ferro é decorrente das diferenças de ambientes de formação, taxa de formação dos óxidos de ferro, inibidores de cristalização como matéria orgânica e idade da goethita. Schwertmann & Kampf (1985), estudando solos brasileiros, encontraram para a hematita o diâmetro médio do cristal (DMC) variando de 11 a 58 nm.

O DMC da goethita d₁₁₀ variou de 11,50 a 30,42 nm, corroborando com resultados obtidos por outros autores para solos de regiões tropicais (DICK, 1986; SCHWERTMANN, 1988; KER, 1995). Os valores do DMC diminuíram na Mata e PD 20 anos. Os menores

valores do DMC da goethita encontrados na Mata e plantio direto de 20 anos, em superfície, podem ser resultado do efeito da matéria orgânica, pois a presença de material orgânico interfere no processo de cristalização do mineral, permanecendo nas formas menos cristalinas.

Tabela 5. Diâmetro médio do cristalito (DMC) da hematita (Hem), goethita (Goe) e maghemita (Mgh) calculadas com base nos difratogramas de raios-X obtidos dos óxidos de ferro concentrados e argila desferrificada das frações argila total e fina de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão

Solo	Prof	DMC (nm)			
		Hem d_{104}	Hem d_{110}	Goe d_{110}	Mgh d_{220}
Argila total					
Mata	0-5	18,17	30,50	NI	24,93
PD 5	0-5	17,51	27,96	NI	51,07
PD 10	0-5	18,43	33,70	NI	58,90
PD 20	0-5	17,73	31,89	NI	26,23
Média		17,96	31,01		40,28
Mata	100-150	18,44	32,30	NI	72,94
PD 5	100-150	18,64	32,41	NI	46,22
PD 10	100-150	17,64	37,50	NI	64,84
PD 20	100-150	17,37	28,83	NI	50,45
Média		18,02	32,76		58,61
Argila fina					
Mata	0-5	16,32	32,26	15,73	22,68
PD 5	0-5	15,80	31,10	30,42	23,24
PD 10	0-5	15,98	32,41	31,06	28,26
PD 20	0-5	17,15	34,61	25,07	20,26
Média		16,31	32,59	25,57	23,61
Mata	100-150	21,55	28,03	12,35	15,83
PD 5	100-150	20,02	34,89	13,58	20,82
PD 10	100-150	16,42	37,05	13,44	32,86
PD 20	100-150	16,64	37,90	11,50	17,28
Média		18,65	34,46	12,71	21,69

PD 5 - sistema de plantio direto de 5 anos; PD 10 - sistema de plantio direto de 10 anos; PD 20 - sistema de plantio direto de 20 anos; NI- não identificado

Netto (1996), trabalhando com Latossolos e Podzólicos de diferentes regiões do Brasil, encontraram, para goethita, DMC (d_{111}) menor que (d_{110}) e valores semelhantes entre DMC (d_{111}) e DMC (d_{130}), sugerindo formato aproximadamente isodimensional para a goethita. O formato isodimensional da goethita também foi observado por MELO et al. (2001).

O DMC da goethita neoformada é maior em superfície do que em profundidade. Alto nível de substituição isomórfica promove redução pronunciada no tamanho de cristais devido

ao menor raio iônico do alumínio em comparação ao do ferro, aumentando, assim, a superfície específica do mineral e sua capacidade adsortiva. Este fato pode ser observado na goethita, a qual, em profundidade, apresenta maior valor de SI (Tabela 4) e, conseqüentemente, menor valor do DMC (Tabela 5). Além disso, a presença de alumínio na estrutura da goethita dificulta a cristalização do mineral, diminuindo, dessa forma, o seu grau de cristalinidade.

Segundo Schwertmann & Taylor (1989), em solos onde goethita e hematita coexistem, normalmente os cristais de hematita são maiores, fato observado para os solos em estudo.

Quanto ao óxido de ferro maghemita identificado nesses solos, sua origem ocorre em solos desenvolvidos de rochas básicas devido ao grande aporte de ferro existente (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989). O DMC (d_{220}) da maghemita em superfície foi menor na Mata e PD 20 anos em ambas as frações. Em subsuperfície, os valores do DMC (d_{220}) variaram de 46,22 a 72,94 nm na argila total e 15,83 a 32,86 nm na argila fina.

4.3.4 Susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF})

Além da quantificação dos minerais magnéticos por DRX, a utilização da susceptibilidade magnética por unidade de massa é outro método eficaz e bastante sensível, detectando esses minerais mesmo em pequenas quantidades. A susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) da terra fina seca ao ar (TFSA) e das frações areia, silte e argila foi maior em subsuperfície para todos os solos estudados (Tabela 6), evidenciado que os minerais de ferro magnéticos desses solos são formados devido ao material de origem rico em ferro, sendo a magnetita mineral primário herdado do material de origem, a qual, posteriormente, forma, por oxidação, a maghemita. Os valores de χ_{BF} da TFSA foram próximos dos valores da argila, fato também relatado por Souza Junior et al. (2010), indicando o predomínio de minerais superparamagnéticos pedogênicos nesses solos.

Para a TFSA, na profundidade de 0-5 cm, os solos apresentaram diferenças significativas, com maior valor de χ_{BF} para o PD 10 anos e menor para a Mata, tendência seguida em profundidade, com diferença para o menor valor, observado no PD 5 anos.

Tabela 6. Valores de susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) e frequência dependente da susceptibilidade magnética (χ_{FD}) da terra fina seca ao ar (TFSA), areia, silte e argila dos LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão

Identificação	Profundidade (cm)	χ_{BF}	χ_{FD}
		$10^{-8} \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1}$	%
TFSA			
Mata	0-5	5.164 d	12 a
PD 5 anos	0-5	5.631 c	12 a
PD 10 anos	0-5	7.490 a	9 b
PD 20 anos	0-5	6.493 b	10 a
C.V.		0,71	6,09
Mata	100-150	6.851 c	13 a
PD 5 anos	100-150	6.361 d	13 a
PD 10 anos	100-150	8.566 a	9 b
PD 20 anos	100-150	7.293 b	11 b
C.V.		0,82	7,41
AREIA			
Mata	0-5	1.983 c	8 a
PD 5 anos	0-5	1.697 d	9 a
PD 10 anos	0-5	3.367 a	4 b
PD 20 anos	0-5	2.960 b	8 a
C.V.		2,78	21,17
Mata	100-150	1.224 c	4 a
PD 5 anos	100-150	642 d	5 a
PD 10 anos	100-150	2.385 a	3 b
PD 20 anos	100-150	1.378 b	4 a
C.V.		2,39	12,15
SILTE			
Mata	0-5	5.801 d	10 a
PD 5 anos	0-5	6.451 c	11 a
PD 10 anos	0-5	8.767 a	9 a
PD 20 anos	0-5	7.743 b	9 a
C.V.		3,37	8,55
Mata	100-150	8.136 c	8 ^{NS}
PD 5 anos	100-150	6.692 d	9 ^{NS}
PD 10 anos	100-150	10.673 a	8 ^{NS}
PD 20 anos	100-150	9.449 b	8 ^{NS}
C.V.		3,01	13,57
ARGILA			
Mata	0-5	5.882 c	13 a
PD 5 anos	0-5	6.057 c	16 a
PD 10 anos	0-5	7.574 a	14 a
PD 20 anos	0-5	6.751 b	14 a
C.V.		1,65	6,80
Mata	100-150	6.490 c	13 ^{NS}
PD 5 anos	100-150	6.108 d	14 ^{NS}
PD 10 anos	100-150	7.889 a	14 ^{NS}
PD 20 anos	100-150	6.814 b	13 ^{NS}
C.V.		1,50	10,36

Médias de 6 repetições seguidas de letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott ($p < 0,01$). PD 5 = sistema de plantio direto de 5 anos; PD 10 = sistema de plantio direto de 10 anos; PD 20 = sistema de plantio direto de 20 anos. NS- não significativo.

Na fração areia, todos os solos apresentaram diferenças significativas com o tempo de plantio direto, com maior valor para o PD 10 anos, seguido do PD 20, Mata e PD 5 anos, em ambas as profundidades. Maiores valores de χ_{BF} na fração areia em superfície foram observados nos solos com maior tempo de implantação do plantio direto (PD 10 e 20 anos). O baixo valor encontrado de χ_{BF} na fração areia em subsuperfície para o PD 5 anos pode decorrer devido a presença, nesse local de amostragem, de um ponto de depósito de arenito da formação Caiuá, já que o município de Campo Mourão se encontra em uma área de transição basalto/arenito.

Na fração silte, o menor valor observado de χ_{BF} foi no solo de Mata, e o maior para o PD 10 anos, em superfície. Na fração argila, somente os solos com PD de 10 e 20 anos apresentaram diferença significativa, com maior valor de χ_{BF} para o solo com PD de 10 anos. Em profundidade, todos os valores diferiram estatisticamente, com maior valor para o PD 10 anos e menor para o PD 5 anos.

Os valores de frequência dependente da susceptibilidade magnética (χ_{FD}) da TFSA apresentaram diferença, na camada de 0-5 cm, apenas o PD 5 anos, com valor de 9%. Na camada de 100-150, a Mata e PD 5 anos diferiram do PD 10 e 20 anos, com maiores valores de χ_{FD} observados para os primeiros solos.

Na areia, os valores de χ_{FD} variaram de 9 a 4%, na camada de 0-5, com diferença estatística apenas para o PD 10 anos, o qual apresentou o menor valor. Em profundidade, o valor de χ_{FD} foi menor quando comparado em superfície, porém o mesmo comportamento, com diferença estatística apenas para o solo de 10 anos. Segundo Dearing (1999), valores de $\chi_{FD} < 2\%$ indicam a presença predominante de minerais com multidomínios (magnetita). Valores intermediários de χ_{FD} (entre 2 e 10%) indicam uma mistura de partículas de multidomínios e domínio simples. Valores entre 10 e 14% indicam predominância de partículas de domínio simples (maghemita).

Na fração argila, foram observados os maiores valores de χ_{FD} quando comparada com as demais frações. Os maiores valores de χ_{FD} na fração argila indicam a predominância de maghemita nesta fração, mineral secundário presente nas menores frações do solo. Entre os solos, na camada de 0-5 cm, não houve diferença significativa entre os solos.

De modo geral, em todos os solos, o valor de χ_{FD} em superfície foi maior do que em profundidade. Este comportamento pode ser explicado, pois o conteúdo de matéria orgânica em superfície, além da maior retenção de água proporcionada pelo sistema de plantio direto,

podem favorecer reação de oxi/redução da magnetita em maghemita (LU, 2000), resultando em maiores valores de χ_{FD} nas camadas superficiais. Em profundidade, os menores valores indicam predominância de mineral de multidomínios, representado pela mineral magnetita, primário presente nas frações mais grosseiras.

Os valores de susceptibilidade magnética (χ_{BF}) da fração argila fina estão apresentados na Tabela 7. A χ_{BF} do PD 5 anos, em superfície, diferiu dos demais solos, apresentando o menor valor. Em profundidade, o PD 10 anos apresentou o maior valor de χ_{BF} , sem diferença estatística entre os demais solos. Em todos os solos, o valor de χ_{BF} foi maior em superfície. Com exceção da Mata em superfície, em todos os demais solos, a χ_{BF} foi menor nesta fração quando comparada com a argila total, indicando menor quantidade de minerais ferrimagnéticos, corroborando com a porcentagem de maghemita calculada por DRX, que apresenta menores teores deste mineral na menor fração (argila fina).

Tabela 7. Susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) e frequência dependente da susceptibilidade magnética (χ_{FD}) da fração argila fina de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão

Solo	Prof.	χ_{BF}	χ_{FD}
	cm	$10^{-8} \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1}$	%
Mata	0-5	6.023 a	21 ^{NS}
PD 5 anos	0-5	4.747 b	21 ^{NS}
PD 10 anos	0-5	6.067 a	19 ^{NS}
PD 20 anos	0-5	5.763 a	21 ^{NS}
C.V		4,37	8,66
Mata	100-150	4.490 b	21 ^{NS}
PD 5 anos	100-150	4.596 b	21 ^{NS}
PD 10 anos	100-150	5.279 a	18 ^{NS}
PD 20 anos	100-150	4.313 c	20 ^{NS}
C.V		2,41	9,68

Médias de seis repetições seguidas de letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott ($p < 0,01$). NS = não-significativo. PD 5 = sistema de plantio direto de 5 anos; PD 10 = sistema de plantio direto de 10 anos; PD 20 = sistema de plantio direto de 20 anos.

Os altos valores de frequência dependente (χ_{FD}) na fração argila fina podem ser decorrentes de anisotropia na quantificação devido ao tamanho diminuto da partícula. A Figura 9 mostra a correlação entre o tamanho de partícula e os valores de χ_{FD} , medidos nas frações areia, silte, argila total e fina estudados, mostrando que, quanto menor a partícula, maior o valor de χ_{FD} .

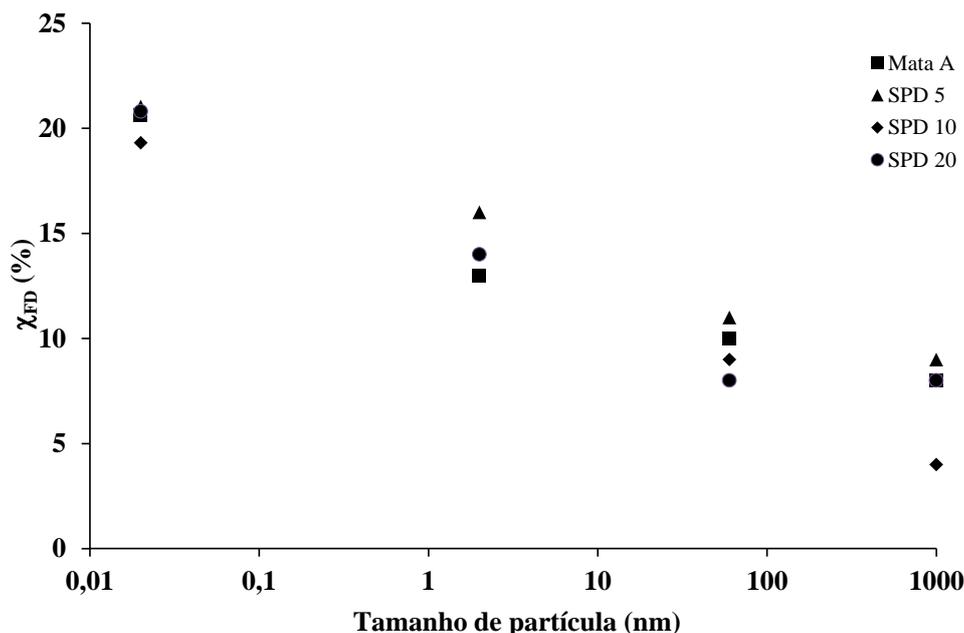


Figura 9. Relação entre tamanho de partícula e valores de frequência dependente da susceptibilidade magnética (χ_{FD}). SPD 5 - sistema de plantio direto de 5 anos; SPD 10 - sistema de plantio direto de 10 anos; SPD 20 - sistema de plantio direto de 20 anos.

O tamanho da partícula e a substituição isomórfica nos óxidos de ferro magnéticos influenciam os valores de χ_{BF} e χ_{FD} (SILVA et al., 2010; COSTA et al., 1999). As propriedades magnéticas dos minerais magnéticos são sensíveis ao tamanho dos grãos. Este comportamento em relação ao campo magnético se deve ao fato de que nas maiores frações o mineral magnético presente é a magnetita, partícula grande com multidomínios magnéticos. Devido a esses multidomínios, o tempo de desmagnetização, após aplicação de um campo magnético, é rápido, diminuindo a diferença dos valores entre o campo de baixa e alta frequência. Já a maghemita apresenta domínio magnético simples, apresentando um maior tempo de desmagnetização, com maiores diferenças entre a alta e baixa frequência, resultando em maiores valores de χ_{FD} (GRIMLEY et al., 2004).

A Tabela 8 apresenta os valores de χ_{BF} das frações argila total e fina após concentração dos óxidos de ferro ($\text{NaOH } 5 \text{ mol L}^{-1}$) e dissolução da maghemita ($\text{NaOH } 5 \text{ mol L}^{-1} + 1.8 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$). Para a argila total, na profundidade de 0-5 cm, após concentração dos óxidos de ferro, o PD 10 anos diferiu dos demais solos, apresentando o maior valor de χ_{BF} , corroborando com o teor de maghemita calculado por DRX, o qual apresentou maior

valor para esse solo (Tabela 4). Em profundidade, todos os solos apresentaram diferença significativa, com maior valor para PD 10 anos e menor no PD 5 anos.

Na argila fina, em superfície, o PD de 5 e 10 anos diferiram da Mata e PD 20 anos, apresentando menor valor de χ_{BF} . Em profundidade, todos os solos diferiram no valor da χ_{BF} , seguindo o comportamento da argila total, onde o PD 10 anos apresentou maior valor e PD 5 anos o menor. A presença de carbono orgânico (alto teor de matéria orgânica), juntamente com a dissolução de minerais ferrimagnéticos (dissolução preferencial), reflete em menores valores de χ_{BF} (Tabela 8) nos sistemas onde há maior aporte de material orgânico (Mata e PD 20 anos).

Os maiores valores de χ_{BF} foram identificados em subsuperfície para as duas frações, evidenciando que estes minerais se originaram da oxidação de magnetitas litogênicas, isto é, provenientes do material de origem.

Tabela 8. Susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) e frequência dependente da susceptibilidade magnética (χ_{FD}) das frações argila total e fina de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão após concentração dos óxidos de ferro ($\text{NaOH } 5 \text{ mol L}^{-1}$) e dissolução da maghemita ($\text{NaOH } 5 \text{ mol L}^{-1} + 1.8 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$)

Solo	Profundidade cm	χ_{BF}	χ_{FD}
		$10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$	%
Argila Total			
NaOH 5 mol L⁻¹			
Mata	0-5	13.252 c	7 ^{NS}
SPD 5 anos	0-5	13.212 c	8 ^{NS}
SPD 10 anos	0-5	16.727 a	7 ^{NS}
SPD 20 anos	0-5	14.486 b	8 ^{NS}
C.V.		1,06	18,52
Mata	100-150	14.831 c	6 ^{NS}
SPD 5 anos	100-150	14.056 d	9 ^{NS}
SPD 10 anos	100-150	18.456 a	8 ^{NS}
SPD 20 anos	100-150	16.709 b	7 ^{NS}
C.V.		0,90	16,62
NaOH 5 mol L⁻¹ + 1.8 mol L⁻¹ H₂SO₄			
Mata	0-5	178 a	0
SPD 5 anos	0-5	234 a	0
SPD 10 anos	0-5	245 a	1
SPD 20 anos	0-5	213 a	0
C.V.		4,78	
Mata	100-150	261 a	1
SPD 5 anos	100-150	189 a	0
SPD 10 anos	100-150	267 a	0
SPD 20 anos	100-150	181 a	0
C.V.		5,79	
Argila Fina			
NaOH 5 mol L⁻¹			
Mata	0-5	14.401 c	13 ^{NS}
SPD 5 anos	0-5	16.686 a	13 ^{NS}
SPD 10 anos	0-5	17.084 a	13 ^{NS}
SPD 20 anos	0-5	15.348 b	15 ^{NS}
C.V.		2,23	19,72
Mata	100-150	14.422 c	15 ^{NS}
SPD 5 anos	100-150	12.970 d	13 ^{NS}
SPD 10 anos	100-150	17.569 a	11 ^{NS}
SPD 20 anos	100-150	15.867 b	13 ^{NS}
C.V.		1,91	19,45
NaOH 5 mol L⁻¹ + 1.8 mol L⁻¹ H₂SO₄			
Mata	0-5	206 a	0
SPD 5 anos	0-5	248 a	0
SPD 10 anos	0-5	203 a	0
SPD 20 anos	0-5	227 a	0
C.V.		5,56	
Mata	100-150	202 a	0
SPD 5 anos	100-150	235 a	0
SPD 10 anos	100-150	266 a	0
SPD 20 anos	100-150	236 a	0
C.V.		6,01	

Médias de seis repetições seguidas de letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott ($p < 0,01$). NS = não-significativo. PD 5 = sistema de plantio direto de 5 anos; PD 10 = sistema de plantio direto de 10 anos; PD 20 = sistema de plantio direto de 20 anos.

Os baixos valores de χ_{BF} , após a dissolução da maghemita em ambas as frações, evidenciam que o mineral magnético foi dissolvido, conforme pode ser observado no DRX (Figura 10), onde o reflexo característico d_{220} do mineral não aparece (aproximadamente 31° 2Θ) e o reflexo a 35° 2Θ que ocorre junto à hematita está menor.

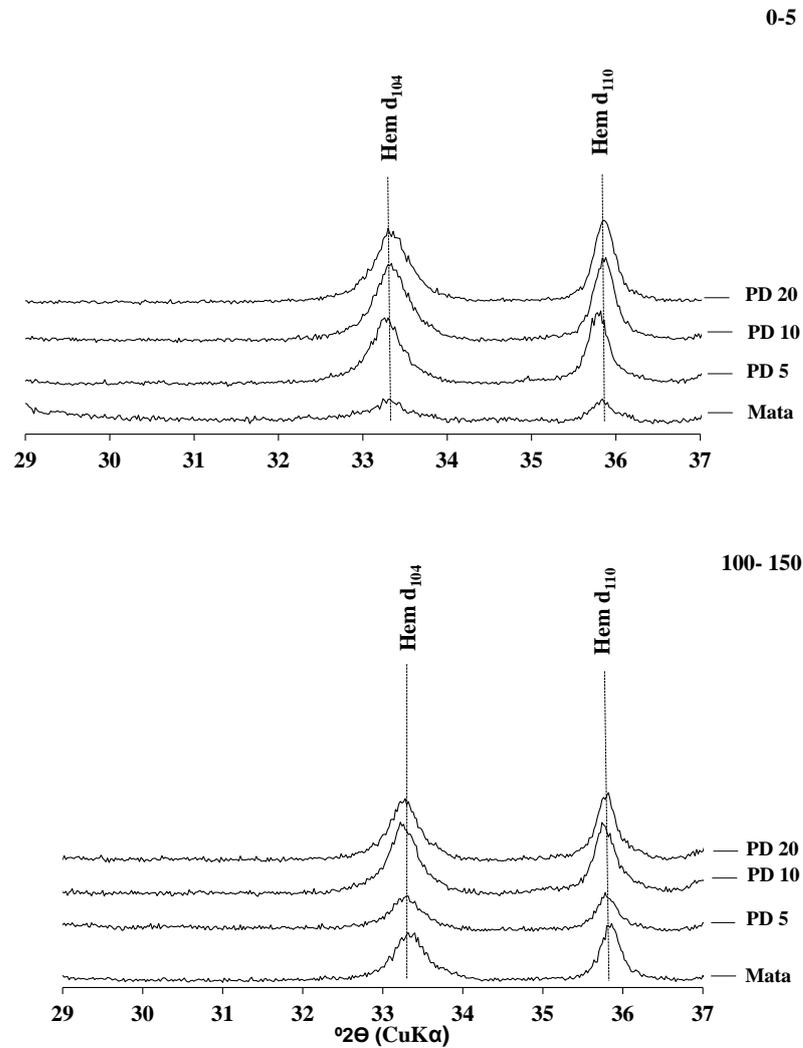


Figura 10. Difratomogramas de raios-X referente aos óxidos de ferro concentrados da fração argila total nas profundidades de 0-5 e 100-150 cm de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão, após dissolução seletiva da maghemita (Costa et al.,1999) - Hem = hematita.

4.3.5 Minerais de argila

A caulinita foi o principal mineral tanto da fração argila total quanto na argila fina dos solos (Tabela 9), onde seus teores variaram de 70,98 a 65,59 na argila total e 74,05 a 68,81 % na argila fina, fato observado também nos DRX da argila desferrificada, onde os reflexos do mineral aparecem com maior intensidade do que os outros minerais para todos os solos (Figura 11c e 12c).

O predomínio da caulinita é mais expressivo na Mata e no plantio direto de 20 anos, onde aparecem com picos bem pronunciados, indicando grandes quantidades de caulinita e ainda minerais bem cristalizados (Figuras 11 e 12). O ponto de carga zero da caulinita está entre 3 e 4 (MELO, 1998). Como o pH em água para as amostras em estudo está em torno de 5 (Tabela 2), observa-se que nesses solos há predomínio de cargas negativas superficiais neste mineral, favorecendo a adsorção de cátions.

Tabela 9. Concentrações calculadas por análise térmica de gibbsita, caulinita e argilominerais do tipo 2:1 na fração argila desferrificada das frações argila total e fina de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão

Solo	Prof cm	Gib	Cau	Minerais 2:1
		%		
Argila Total				
Mata	0-5	22,00	70,00	8,00
PD 5	0-5	22,72	70,98	6,31
PD 10	0-5	24,89	67,12	7,97
PD 20	0-5	22,24	70,22	6,67
Mata	100-150	25,60	68,25	6,15
PD 5	100-150	24,25	68,28	6,98
PD 10	100-150	26,69	65,59	7,21
PD 20	100-150	23,21	68,62	8,16
Argila Fina				
Mata	0-5	20,29	71,59	8,12
PD 5	0-5	23,21	68,81	7,98
PD 10	0-5	20,27	71,92	7,81
PD 20	0-5	18,91	72,39	9,53
Mata	100-150	20,21	72,45	7,98
PD 5	100-150	18,60	73,65	6,90
PD 10	100-150	16,89	74,05	8,89
PD 20	100-150	17,23	73,77	8,18

PD 5 - sistema de plantio direto de 5 anos; PD 10 - sistema de plantio direto de 10 anos; PD 20 - sistema de plantio direto de 20 anos.

A adoção do sistema de plantio direto pode alterar também os minerais de argila silicatadas. Esmectitas podem ser formadas, além da ressilicatização da gibbsita formando caulinita, pelo aumento de sílica e bases oriundas de adubações inorgânicas e decomposição do material orgânico, em superfície, resultantes do sistema de plantio direto (SPOSITO, 2008). Esse processo foi observado na fração argila fina (Tabela 9), com aumento nos valores de caulinita e diminuição nos valores de gibbsita ao longo do tempo de plantio direto e aumento no valor de minerais de argila do tipo 2:1 no plantio direto de 20 anos.

O conteúdo de minerais de argila do tipo 2:1 variou de 8,16 a 6,15 % na argila total e de 9,53 a 6,90 % na argila fina, apresentando maiores valores desses minerais nesta última fração.

Os minerais identificados como HE (Figuras 11 e 12) são minerais 2:1 com alumínio na entrecamada, provavelmente do tipo vermiculita com Al-hidróxi nas entrecamadas, comuns em solos intemperizados devido a sua estabilidade estrutural (BERTOLANI et al., 2000). Quando saturados com magnésio e solvatados com etileno glicol, apresentam espaçamento de 1,4 nm (não expandem), porém, quando saturados com potássio e aquecidos a 350 e 550°C, ocorre uma redução gradual do espaçamento até alcançar aproximadamente 1,0 nm. Essa redução gradual deve-se a presença de hidroxila interlamelar que está comumente ligada ao alumínio, embora outros cátions possam estar presentes. Após o colapso da caulinita no aquecimento a 550°C, foi possível identificar a presença do óxido de titânio anatásio (TiO₂).

A vermiculita com hidróxi nas entrecamadas (HE) foi identificada em diferentes proporções em ambas as frações de todas as amostras (Figuras 11 e 12), corroborando com resultados da literatura obtidos de outros Latossolos brasileiros (PÖTTER & KÄMPF, 1981; FONTES & WEED, 1991; NETTO, 1996).

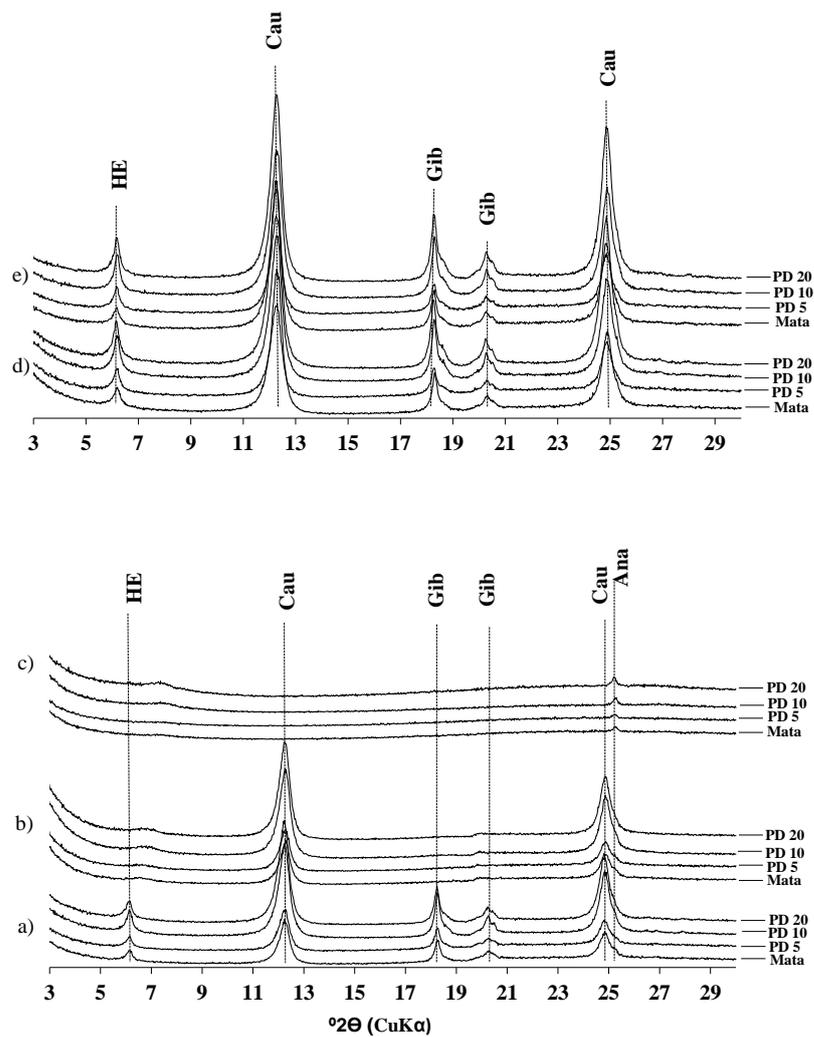


Figura 11. Difratoogramas de raios-X da fração argila desferrificada e tratada com potássio, submetidas a 25°C (a), a 350°C (b) e a 550°C (c) e tratada com magnésio a 25°C (e) e saturadas com etileno-glicol (f), na profundidade de 0-5 cm da argila total de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão. (HE: minerais com hidróxi-alumínio entre camadas; Cau: caulinita; Gib: gibbsita; Ana: anatásio; PD 5 - sistema de plantio direto de 5 anos; PD 10 - sistema de plantio direto de 10 anos; PD 20 - sistema de plantio direto de 20 anos).

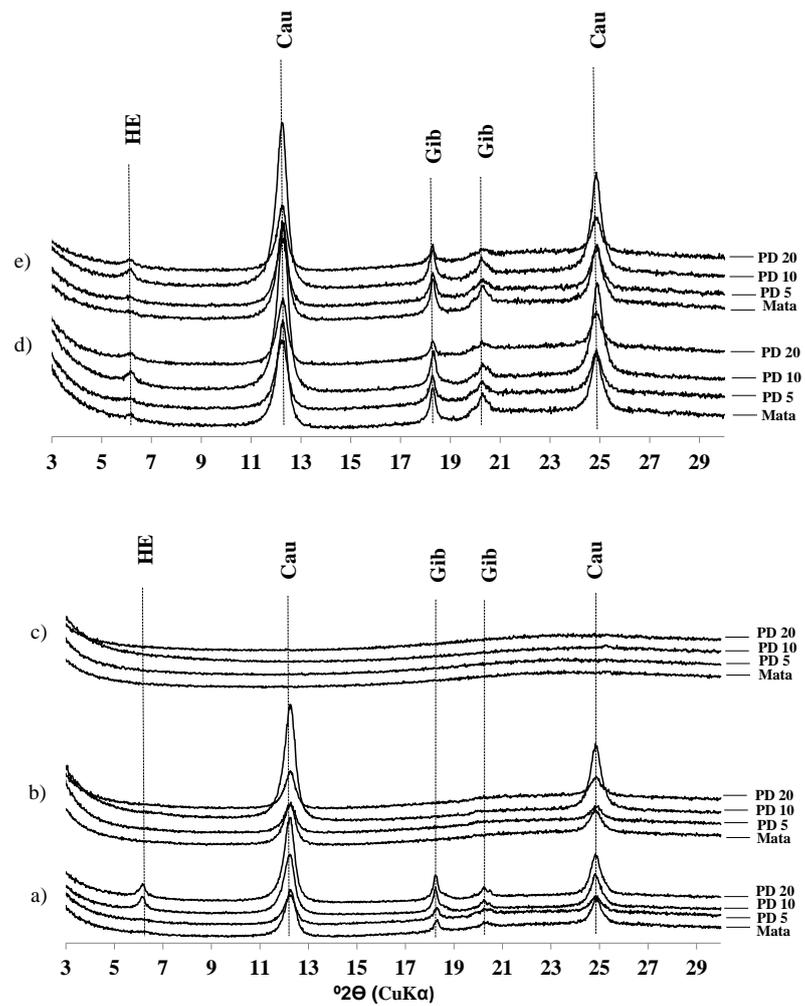


Figura 12. Difratomogramas de raios-X da fração argila fina desferrificada, tratada com potássio, submetidas a 25°C (a), a 350°C (b) e a 550°C (c) e tratada com magnésio a 25°C (e) e saturadas com etileno-glicol (f), na profundidade de 0-5 cm da argila fina de LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão. (HE: minerais com hidróxi-alumínio entre camadas; Cau: caulinita; Gib: gibbsita; PD 5 - sistema de plantio direto de 5 anos; PD 10 - sistema de plantio direto de 10 anos; PD 20 - sistema de plantio direto de 20 anos).

Em solos ácidos, a vermiculita com hidróxi entre camadas pode ser originada de vermiculitas, pela polimerização do Al e preenchimento parcial das entrecamadas do mineral 2:1 (HARRIS et al., 1988; BARNHISEL & BERTSH, 1989; COMERFORD et al., 1990). A presença de Al-hidróxi pode dar estabilidade aos minerais de argila 2:1 (MELO, 1998), fazendo com que, em sistemas naturais, caulinita, gibbsita e HE sejam encontrados juntos na fração argila dos solos (HARRIS et al., 1988). A presença destes minerais em solos intemperizados é importante na contribuição para a CTC desses solos, devido a sua elevada área superficial específica e cargas permanentes da sua estrutura (SPARKS, 1987). Mudanças nas condições de formação destes minerais, resultante de novas formas de manejo como o plantio direto, podem desestabilizar ou transformar a vermiculita pela remoção parcial dos polímeros nas entrecamadas (INDA et al., 2010; KARATHANASIS & WELLS, 1989). Niederbudde & Ruhlicke (1981), em experimento desenvolvido em laboratório, notaram que, a medida que o pH era elevado (com aplicação de calcário), o alumínio na entrecamada era parcialmente liberado.

Outro mineral identificado nos solos, a gibbsita, apresentou maiores reflexos na argila total, com menores picos na fração argila fina, o que parece indicar que a gibbsita é proveniente diretamente da intemperização da caulinita (JACKSON, 1969; JACKSON & SHERMAN, 1953). Os teores de gibbsita variaram de 26,69 a 22,00 % na argila total e de 23,21 a 16,89 % na argila fina.

O maior teor de gibbsita, em superfície, foi encontrado no PD 10 anos e o menor na Mata, na fração argila total. Na fração argila fina, o maior teor de gibbsita foi encontrado no PD 5 anos e o menor no PD 20 anos, em superfície. A amostra do PD 10 anos na fração argila total, em profundidade, é a mais gibbsítica dentre todas as amostras avaliadas.

A presença de argilominerais 2:1 com polímeros de hidróxi-Al entrecamadas pode limitar a formação da gibbsita, denominado efeito “antigibbsítico” proposto por Jackson (1965), onde grande parte do alumínio pode ter sido imobilizada nas entrecamadas de vermiculitas. Além disso, o maior teor de sílica oriunda da decomposição de restos vegetais e adubações químicas favorece a formação da caulinita em detrimento da gibbsita, já que, para que esta se forme, a atividade do alumínio e sílica em solução tem que ser baixa. A relação inversa entre teor de sílica e de gibbsita no solo também foi reportada por LINDSAY (1979); CURI & FRANZMEIER (1984); REBERTUS et al. (1986); HSU (1989) e MELO et al. (2001).

O DMC estimado para a gibbsita e caulinita está na Tabela 10. Para a caulinita, o plano d_{001} apresentou maiores valores que o plano d_{002} para a fração argila total. Nesta mesma fração, em superfície, os maiores valores do DMC no plano d_{001} foram observados na Mata e PD 5 anos. Segundo TRUNZ (1976) e KOPPI & SKJEMSTAD (1981), as variações nos valores de d_{001} são promovidas, normalmente, pela entrada de Fe e outros elementos na estrutura (SI do Al na camada octaédrica) e estão relacionadas com o tamanho da caulinita onde partículas menores tendem a apresentar maiores valores de d_{001} .

Segundo Melo (1998), quanto maior o DMC da caulinita (d_{001}) mais velho é o mineral. Na argila total, os solos com maior tempo de implantação do plantio direto (10 e 20 anos) apresentaram os menores valores de DMC, ao contrário da fração argila fina, em superfície.

Para a Gb d_{002} , o DMC encontrado variou entre 20,20 e 29,53 nm (Tabela 10). O menor valor de DMC na fração argila total foi encontrado onde o sistema de plantio direto está implantado há mais tempo (10 e 20 anos), evidenciando que a gibbsita nesses solos se encontra nos estágios iniciais de formação. O DMC da gibbsita, estudada por MELO et al. (2001), foi maior que o DMC dos óxidos de Fe, fato contrário ao observado para os solos neste estudo.

Tabela 10. Diâmetro médio do cristalito (DMC) da gibbsita (Gib) e da caulinita (Cau), calculadas com base nos difratogramas de raios-X das frações argila total e fina dos LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão

Solo	Prof. cm	DMC			
		Gib d ₀₀₂	Gib d ₂₀₀	Cau d ₀₀₁	Cau d ₀₀₂
Argila Total					
Mata	0-5	25,41	13,37	14,13	13,69
PD 5	0-5	21,42	16,98	14,65	14,40
PD 10	0-5	20,59	18,11	13,29	12,95
PD 20	0-5	20,20	18,45	13,60	13,16
Média		21,90	16,72	13,91	13,55
Mata	100-150	26,88	16,70	14,35	13,08
PD 5	100-150	29,53	15,58	14,11	12,95
PD 10	100-150	25,03	15,16	13,61	12,45
PD 20	100-150	24,65	15,77	13,81	13,06
Média		26,54	15,80	13,97	12,88
Argila Fina					
Mata	0-5	25,76	13,74	13,33	13,93
PD 5	0-5	21,02	12,61	12,97	13,41
PD 10	0-5	25,82	15,34	13,68	13,32
PD 20	0-5	28,02	12,21	14,75	13,73
Média		25,15	13,47	13,68	13,59
Mata	100-150	23,57	13,98	13,04	13,16
PD 5	100-150	26,73	11,97	12,86	13,27
PD 10	100-150	26,71	8,97	11,15	10,79
PD 20	100-150	23,79	11,99	13,11	12,49
Média		25,20	11,72	12,54	12,42

DMC: diâmetro médio do cristalito perpendicular ao plano de reflexão estimado através da análise de raios- X

Camargo et al. (2008) encontraram uma variação do DMC de 22 a 58 e de 79 a 99 nm para os minerais caulinita e gibssita, respectivamente, em uma área de um hectare situada em um Latossolo, estando os valores encontrados no presente estudo dentro dos valores obtidos pelos autores.

5 CONCLUSÕES

1 Menores teores de argila foram observados no sistema com maior tempo de implantação do plantio direto (PD 20 anos) nas camadas superficiais (até 20 cm).

2 Nos atributos químicos, as alterações decorrentes ao tempo de plantio direto foram mais pronunciadas na camada até 40 cm. Os valores de pH, tanto em água como em KCl, tiveram aumento proporcionais ao tempo de implantação do sistema. Os teores de acidez potencial ($H^+ + Al^{3+}$) diminuíram conforme o sistema evoluiu, comportamento semelhante ao da acidez trocável (Al^{3+}), que apresentou valores nulos nos sistemas de 10 e 20 anos.

3 Os teores de bases trocáveis (cálcio, magnésio e potássio) aumentaram a partir da camada de 5-10 cm, conforme aumento no tempo de implantação do sistema, refletindo aumento nos valores de soma de bases (SB), capacidade de troca catiônica (CTC e CTC_e).

4 Todos os solos apresentaram correlação positiva entre a CTC e o teor de carbono orgânico, com valores para os colóides orgânicos de 571, 329, 505 e 444 $cmol_c\ kg^{-1}$ para os solos de mata, PD 5, 10 e 20 anos, respectivamente.

5 As frações areia e silte não apresentaram diferença qualitativa na mineralogia. Na fração argila, não foram observadas diferenças na mineralogia. Diferentemente, na fração argila fina, observou-se a presença de goethita.

6 A manutenção do sistema de plantio direto (PD) por longo período promoveu alterações na dinâmica de algumas formas de ferro nos solos estudados. Os teores de ferro pedogênico (Fe_d) na fração argila total apresentaram relação com o tempo do PD, com menores valores no PD 20 anos, semelhante ao solo de Mata, em superfície. Para os teores de ferro pobremente cristalinos (Fe_o), houve um aumento nas concentrações desses minerais nas frações mais finas ($< 0,2\ \mu m$) em superfície no sistema de plantio direto.

7 Os valores de substituição isomórfica (SI) foram maiores na fração argila fina, não apresentando relação com o tempo, comportamento contrário da argila total, na qual o PD 20 anos apresentou maior valor de SI.

8 Na fração argila fina, o tempo de implantação do PD aumentou a quantidade de caulinita e minerais de argila tipo 2:1 em detrimento da gibbsita, em superfície, comprovando a hipótese de rejuvenescimento do solo ao longo do tempo de plantio direto e que as menores frações (< 0,2 μm) são as mais reativas.

9 O valor do diâmetro médio do cristalito (DMC), para a maghemita, no plano d_{220} , na fração argila total, apresentou relação com o tempo de PD, com menor valor observado no PD 20 anos, valor aproximado ao solo de Mata. Em ambas as frações, para o mesmo plano desse mineral, o PD 10 anos apresentou o maior valor do DMC. Os demais minerais não apresentaram correlação entre tempo do manejo e o DMC.

10 Os atributos mineralógicos susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) e frequência dependente da susceptibilidade magnética (χ_{FD}), não apresentaram correlação com o tempo de implementação do plantio direto.

11 As alterações na mineralogia ocorreram, predominantemente, na fração argila fina, mostrando que as reações de dissolução, precipitação e neoformação ocorrem primeiro na menor fração.

12 Para os óxidos de ferro, a argila total sofreu maiores alterações, ao passo que, na argila fina, as alterações ocorreram, predominantemente, nos minerais de argila, caulinita e gibbsita.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGBENIN, J.O.; RAIJ, B. van. Rate process of calcium, magnesium and potassium desorption from variable charge soils by mixed ion exchange resins. **Geoderma**, v. 93, p. 141-157, 1999.
- ALCARDE, J.C. **Corretivos da acidez dos solos: características e interpretações técnicas**. 2 ed. São Paulo: ANDA, 1992. 26p. (Boletim Técnico, 6).
- ALLEONI, L.R.F.; CAMBRI, M.A.; CAIRES, E.F. Atributos químicos de um Latossolo de Cerrado sob plantio direto de acordo com doses e formas de aplicação de calcário. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.29, p.923-934, 2005.
- ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Óxidos de ferro e de alumínio, e mineralogia da fração argila deferrificada de latossolos ácidos. **Scientia Agricola**, v. 53, p.416-421, 1995.
- BAYER C.; SCHENEIDER, N. G. Plantio direto e o aumento do conteúdo de matéria orgânica do solo em pequenas propriedades rurais no município de Teutônia. **Ciência Rural**, v. 29, n. 1, p. 1655-166, 1999.
- BENNEMA, J. **The calculation of CEC for 100 grams clay (CEC 100) with correction for organic carbon**. In: Report to the government of Brazil on classification of Brazilian soils. Roma, FAO, 1966. 83p.
- BERTOLANI, F.C.; COELHO, M.R.; ROSSI, M.; MENK, J.R.F.; PRADO, H. **Levantamento pedológico semidetalhado do estado de São Paulo: Folha de Marília**. Memorial Descritivo. Campinas, Instituto Agrônomo de Campinas, 2000a. 142p.
- BIGHAM, J.M.; FITZPATRICK, R.W.; SCHULZE, D. Iron oxides. In: DIXON, J.B.; SCHULZE, D.G. Soil mineralogy with environmental applications. Madison, **Soil Science Society of America**, v. 7, p.323-366, 2002.
- BOYNTON, R.S. **Chemistry and technology of lime and limestone**. John Wiley and Sons Inc. New York, 1980.
- BORGES FILHO, E.L. **O desenvolvimento do plantio direto no Brasil: a conjunção de interesses entre agricultores, indústrias e o estado**. 2001. 156f. Universidade Estadual de Campinas. (Dissertação de Mestrado).
- BRADY, N.C. **Natureza e propriedades dos solos**. 7.ed. São Paulo: Freitas Bastos, 1989. 878p.
- CAIRES, E.F.; BANZATTO, D.A.; FONSECA, A.F. Calagem na superfície em sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.24, p.161-169, 2000.

CAIRES, E.F.; CHUEIRI, A.W.; MADRUGA, E.F.; FIGUEIREDO, A. Alterações de características químicas do solo e resposta da soja ao calcário e gesso aplicado na superfície em sistema de cultivo sem preparo do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.22, p.27-34, 1998.

CAIRES, E.F.; FONSECA, A.F.; FELDHAUS, I.C.; BLUM, J. Crescimento radicular e nutrição da soja cultivada no sistema plantio direto em resposta ao calcário e gesso na superfície. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.25, p.1029-1040, 2001.

CALEGARI, A.W.L.; HARGROVE, W.L.; RHEINHEIMER, D.D.S.; RALISCH, R.; TESSIER, D. DE TOURDONNET, S.; GUIMARÃES, M.F. Impact of long-term no-tillage and cropping system management on soil organic carbon in an Oxisol: A model for sustainability. **Agronomy Journal**, v. 100, n. 4, 1013-1019, 2008.

CAMARGO, L.A.; MARQUES JÚNIOR, J.; PEREIRA, G.T.; HORVAT, R.A. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de um Latossolo sob diferentes formas do manejo. I - Mineralogia da fração argila. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 2269-2277, 2008.

CAMARGO, M.N.; KLANT, E.; KAUFFMAN, J.H. Classificação de solos usada em levantamentos pedológicos no Brasil. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v. 12, n. 1, p. 11-33, 1987.

CAMARGO, O.A.; BERTON, R.S.; VALADARES, J.M.A.S.; TEÓFILO SOBRINHO, J. **Características físicas de solo que recebeu vinhaça**. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas, 1988, 12p. Boletim Científico, 14.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Boletim Técnico n° 106. Instituto Agrônomo de Campinas, 94p, 2009.

CAMPOS, M.C.C.; RIBEIRO, M.R.; SOUZA JÚNIOR, V.S.; RIBEIRO FILHO, M.R.; SOUZA, R.V.C.C.; ALMEIDA, M.C. Características mineralógicas de Latossolos e Argissolos na região sul do Amazonas. **Revista Acadêmica: Ciências Agrárias e Ambientais**, v. 9, n. 1, p. 11-18, 2011.

CARVALHO FILHO, A. **Caracterização mineralógica, química e física de solos de duas unidades de paisagem do planalto de Viçosa-MG**. Universidade Federal de Viçosa. 1989. 114p. (Dissertação Mestrado).

CASÃO JUNIOR, R.; ARAÚJO, A.G.; LLANILLO, R.F. **Plantio direto no sul do Brasil: Fatores que facilitaram a evolução do sistema e o desenvolvimento da mecanização conservacionista** – Londrina: IAPAR, 2012. 77p.

CASSOL, E.A.; DENARDIN, J.E.; KOCHHANN, R.A. Sistema plantio direto: Evolução e implicações sobre a conservação do solo e da água. In: Ceretta, C. A.; Silva, L. S.; Reichert, J. M. (eds.). **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.5, p.333-370, 2007.

CHOROVER, J.; AMISTADI, M.K.; CHADWICK, O.A. Surface charge evolution of mineral-organic complexes during pedogenesis in Hawaiian basalt. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.68, p.4859-4876, 2004.

CIOTTA, M.N.; BAYER, C.; ERNANI, P.R.; FONTOURA, S.M.V.; ALBUQUERQUE, J.A.; WOBETO, C. Acidificação de um Latossolo sob semeadura direta. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, p.1055-1064, 2004.

COELHO, M.R.; VIDAL-TORRADO, P. Caracterização e gênese de perfis plúnticos desenvolvidos de arenito do Grupo Bauru. I - Química. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 483-494, 2003.

COMERFORD, N.B., HARRIS, W.G.; LUCAS, D. Release of nonexchangeable potassium from a highly weathered, forested Quartzipsamment. **Soil Science Society of American Journal**, v.54, p. 1421-1426, 1990.

CORRÊA, M.M.; KER, J.C.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M.P.F.; CURI, N. Propriedades cristalográficas de caulinitas de solos do ambiente tabuleiros costeiros, amazônia e recôncavo baiano. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 32:1857-1872, 2008.

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. 1996. **The Iron Oxides**. Weinheim: VCH. Verlag. 570 p.

COSTA, A. C. S. da. Iron oxide mineralogy of soils derived from volcanic rocks in the Paraná River Basin, Brazil. The Ohio State University, Columbus, 1996. 1996. 243 f. (Tese de Doutorado).

COSTA, A. C. S. da; BIGHAM, J. M.; TORMENA, C. A.; PINTRO, J. C. Clay mineralogy and cation exchange capacity of Brazilian soils from water contents determined by thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v. 413, n. 1-2, p. 73-79, 2004.

COSTA, A.C.S.; BIGHAM, J.M. Óxidos de ferro. In: **Química e Mineralogia do solo**. 1ª ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009, v.1, p.525-572.

COSTA, A.C.S.; BIGHAM, J.M.; RHOTON, F.E.; TRAINA, S.J. Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, p. 466-473, 1999a.

COSTA, A.C.S.; TORINO, C.A.; RAK, J.G. Capacidade de troca catiônica dos colóides orgânicos e inorgânicos de Latossolos do estado do Paraná. **Acta Scientiarum**, v.21, p 491-496, 1999b.

CURI, N. **Lithosequence and topossequence of Oxisols from Goiás and Minas Gerais States, Brazil**. West Lafayette, Purdue University, 1983. 158p. (Tese de Doutorado).

CURI, N.; FRAZMEIER, D.F. Topossequence of Oxisols from the central plateau of Brazil. **Soil Science Society American Journal**, v. 48, p. 341-346, 1984.

DALMAGO, G.A.; BERGAMASCHI, H.; BERGONCI, J.I.; KRÜGER, C.A.M.B.; COMIRAN, F.; HECKLER, B.M.M. Retenção e disponibilidade de água às plantas, em solo sob plantio direto e preparo convencional. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.13, p.855-864, 2009.

DEARING, J. **Environmental magnetic susceptibility: Using the Bartington MS2 System**. 2.ed. Kenilworth, Chi Publishing, 1999. 54p.

DEXTER, A.R. Internal Structure of tilled soil. **Journal of Soil Science**, v.27, p. 267-278, 1976.

DICK, D.P. **Caracterização de óxidos de ferro e adsorção de fósforo na fração argila de horizontes B latossólicos**. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1986. 196p. (Tese de Mestrado).

DIDIER P.H.; FRITZ B.; NAHON D.; TARDY Y. Fe³⁺-kaolinites, Al-goethites and Al-hematites in tropical ferricretes. In : Petrology of Weathering and Soils. **Science Geology**, v. 71, p. 35-44, 1983.

DIXON, J.B. Kaolin and serpentine group minerals. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Eds). **Mineral in soil environments**. 2 ed. Madison: Soil Science Society of America, p. 729-788, 1989.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2.ed. Rio de Janeiro, 2006. 306p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2. ed. rev. atual. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

EMPRESA DE ASSISTÊNCIA TÉCNICA E EXTENSÃO RURAL DO PARANÁ - EMATER. **Sistema de controle operacional – realidade rural – maquinário agrícola**. Curitiba, 1996. 19 p.

FABRIS, J.D.; RESENDE, M.; SILVA, E.G.; COEY, J.M. Iron oxides in two Oxisols from the Brazilian coastal plain. **Journal of Soil Science**, v. 36, p. 543-550, 1985.

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. Química e mineralogia do solos. v.1. Eds 1. Viçosa: SBCS, 2009. 695p. p. 611-694.

FALLEIRO, R.M.; SOUZA, C.M.; SILVA, C.S.W.; SEDIYAMA, C.S.; SILVA, A.A.; FAGUNDES, J.L. Influência dos sistemas de preparo nas propriedades químicas e físicas do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, p.1097-1104, 2003.

FASSBENDER, H.W. **Química de suelos**. Turrialba, IICA, 1982. 398p.

FEDERAÇÃO BRASILEIRA DE PLANTIO DIRETO NA PALHA. **Dados área sob plantio direto no Brasil**. Acesso em: site FBPDP. URL: http://www.febrapdp.org.br/pd_area_estados.html, 2006.

FERREIRA, R.P.; BOTREL, M.A.; PEREIRA, A.V.; CRUZ, C.D. Avaliação de cultivares de alfafa e estimativas de repetibilidade de caracteres forrageiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 34, n. 6, p.995-1002, 1999.

FERREIRA, D.F. SISVAR: Um programa para análises e ensino de estatística. **Revista Symposium**, v.6, p.36-41, 2008.

FITZPATRICK, R.W.; SCHWERTMANN, U. Al-substituted goethite - An indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. **Geoderma**, v. 27, p. 335-347, 1982.

FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v.58, p.627-646, 2001.

FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. **Soil Science Society American Journal**, v. 55, p. 1143-1155, 1991.

GHIDIN, A. **Topossequências de Latossolos originados de rochas basálticas no Paraná**. Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 2003. (Tese de Mestrado).

GRIMLEY, D.A.; ARRUDA, N.K.; BRAMSTED, M.W. Using magnetic susceptibility to facilitate more rapid, reproducible and precise delineation of hydric soils in the midwestern USA. **Catena**, 58:183-213, 2004.

HARRIS, W.G.; HOLLIEN, K.A.; YAN, T.L.; BATES, S.R.; ACREE, W.A. Nonexchangeable potassium associated with hidroxy-interlayered vermiculite from Coastal Plain Soils. **Soil Science Society American Journal**, v.52, p. 1489-1492, 1988.

HUGHES J.C.; BROWN G. A crystallinity index for soil kaolins and its relation to parent rock, climate and soil maturity. **Journal of Soil Science**, v. 30, p. 557-563, 1979.

HUGGETT, R. J. Soil chronosequences, soil development, and soil evolution: a critical review. **Catena**, v.32, p. 155-172, 1998.

HSU, P. H. Aluminum Oxides and Hidroxides. In; DIXON, J. B.; WEED, S. B.(Eds.). **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America Book Series, 1989. p. 331-371.

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

INDA JUNIOR, A.V.; BAYER, C.; CONCEIÇÃO, P.C.; BOENI, M.; SALTON, J.C.; TONIN, A.T. Variáveis relacionadas à estabilidade de complexos organo-minerais em solos tropicais e subtropicais brasileiros. **Ciência Rural**, v. 37, p. 1301-1307, 2007.

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

INDA, A. V.; TORRENT, J.; BARRÓN, V.; BAYER, C. Aluminum hydroxyl interlayered minerals and chemical properties of a subtropical Brazilian Oxisol under no-tillage and conventional tillage. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 1, p. 33-41, 2010.

JACKSON, M.L. Chemical composition of soils. In: Bear, F.E. (Ed.) **Chemistry of the soil**. New York: Reinhold Publishing Corporation, p.71-141, 1965.

JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis: Advanced course**. Madison, Prentice-Hall, 1979. 895p.

JACKSON, M.L.; LIM, C.H.; ZELAZNY, L.W. Oxides, hydroxides and aluminosilicates. In: KLUTE, A. (Ed.) **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, p.101-150, 1986.

JIANG, J.; XU, R.; ZHAO, A. Surface chemical properties and pedogenesis of tropical soils derived from basalts with different ages in Hainan, China. **Catena**, v. 87, p. 334–340, 2011.

JUO, A.S.R. Mineralogical characteristics of Alfisols and Ultisols. In: THENG, B.K.G., (Ed.) **Soils with variable charge**. Palmerston North, New Zealand Society of Soil Science, p.69-86, 1980.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. The 5 M NaOH concentration treatment for iron oxides in solis. **Clays and Clay Minerals**, v.30, p.40-408, 1982.

KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: Indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V.H.; SCAEFER, C.E.G.R. **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. p. 107-138.

KÄMPF, N.; REZENDE, M.; CURI, N. **Iron oxides in Brazilian Oxisols**. In: International Soil Classification Workshop, Rio de Janeiro, 1986. Proceedings. Rio de Janeiro: EMBRAPA/ SNLCS, 1988. p.71-77.

KARATHANASIS, A.D.; WELLS, K.L. A comparison of mineral weathering trends between two management systems on a catena of loess-derived soils. **Soil Science Society of American Journal**, v. 53, p. 582-588, 1989.

KELLOGG, C.E. Preliminary suggestions for the classification and nomenclature of great soil group in tropical and equatorial region. In: **Commonwealth Conference on Tropical and Subtropical Soils**, 1 st, 1949.

KER, J.C. Latossolos do Brasil: Uma revisão. **Geonomos**, v.5,p.17- 40, 2005.

KER, J.C. **Mineralogia, sorção e dessorção de fosfato, magnetização e elementos traços de latossolos do Brasil**. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 1995. 181p. (Tese de Doutorado).

KER, J.C.; RESENDE, M. Caracterização química e mineralógica de solos brunos subtropicais do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 14, p. 215-225, 1990.

KITTRICK, J.A. Soil minerals in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system and a theory of their formation. **Clays and Clay Minerals**, v. 17, p. 157-167, 1969.

KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. New York: John Wiley & Sons, 1954.

KOPPI, A.J.; SKJEMSTAD, J.O. Soil kaolins and their genetic relationships in southeast Queensland. **Journal of Soil Science**, v. 32, p. 661-672, 1981.

KUMADA, K. **Chemistry of soil organic matter**. Tokyo, Japan Scientific Societies Press, 1987. 241p.

LIMA, A.A.C. **Características de Latossolos Amarelos da Amazônia brasileira**. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1980. 142 p. (Dissertação de Mestrado).

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New York : Wiley-Interscience, 1979. 449 p.

LOPES, A.S.; WIETHÖLTER, S.; GUILHERME, L.R.G.; SILVA, C.A. **Sistema de plantio direto: bases para o manejo da fertilidade do solo**. São Paulo: ANDA. 2004. 115p.

LU, S.G. Lithological factors affecting magnetic susceptibility of subtropical soils, Zhejiang province, China. **Catena**, v.40, p.359-373, 2000.

MAHER, B.A. Characterization of soils by mineral magnetic measurements. **Physics of the Earth and Planetary Interiors**, v. 42 p. 76-92, 1986.

MALAVOLTA, E. **Manual de Química Agrícola: Adubos e Adubação**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1967. 606p.

McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. **Advances in Soil Science**, v.10, p.1-56,1989.

McBRIDE, M.B. Surface chemistry of soil minerals. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Eds.) **Minerals in soil environments**. 2. ed. **Madison: Soil Science Society of America**, p. 35-84, 1989.

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

MELO, M.E.C.C.M.; JOHAS, R.A.L.; DURIEZ, M.A.M.; ARAÚJO, S.W. **Teores de ferro na fração terra fina e na argila por ataques sulfúrico e triácido e extração pelo DCB**. In: Investigações coligadas em variedades selecionadas de latossolos. III Reunião de Classificação, Correlação de Solos e Interpretação da Aptidão Agrícola. SNLCS/EMBRAPA, Rio de Janeiro, 1984.

MELO, V.F. **Potássio e magnésio em minerais de solos e relação entre propriedades da caulinita com formas não trocáveis destes nutrientes**. Viçosa, 1998. 205 p. Universidade Federal de Viçosa (Tese de Doutorado).

MELO, V.F.; NOVAIS, R.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; FONTES, M.P.F.; SINGH, B. Mineralogia das frações areia, silte e argila de sedimentos do grupo Barreiras no município de Aracruz, Estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 29-41, 2002.

MELO, V.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F. Chemical and mineralogical properties of kaolinite – rich Brazilian soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 65, p. 1324-1333, 2001.

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

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

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

MEURER, E.J. Potássio. In: FERNANDES, M.S. **Nutrição mineral de plantas**. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2006. p.281-298.

MIELNICZUK, J.; BAYER, C.; VEZZANI, F.M.; LOVATO, T.; FERNANDES, F.F.; DEBARBA, L. Manejo de solo e culturas e sua relação com os estoques de carbono e nitrogênio do solo. In: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILHERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; LOPES, A.S.; ALVAREZ V., V.H. **Tópicos em Ciência do Solo.**, eds. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v.3. p.209-248.

MINEROPAR. **Minas do Paraná**. Curitiba: Minerais do Paraná S.A., 2006. 105p.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A.; CALEGARI, A. Efeito de material vegetal na acidez do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.17, p.411- 416, 1993.

MONIZ, A.C. (org.). **Elementos de Pedologia**. São Paulo: Ed. Polígono, EDUSP, 1972.

MONIZ, A.C.; BUOL, S.W. Formation of an Oxisol-Ultisol transition in São Paulo, Brazil: I. Double-water flow model of soil development. **Soil Science Society American Journal**, v.46, p 1228-1233, 1982.

MOORE, D.; REYNOLDS, R.C. Jr. **X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**, 2nd ed.: Oxford University Press, New York, 1997.

MULLINS, C.E. Magnetic susceptibility of the soil and its significance in soil science - A review. **Journal of Soil Science**, v. 28, p.223-246, 1977.

MUZILLI, O. Manejo da matéria orgânica no sistema plantio direto: A experiência no Estado do Paraná. **Informações Agronômicas**, n. 100, p. 6-10, 2002.

NETTO, A.R. **Influência da mineralogia da fração argila sobre propriedades físico-químicas de solos brasileiros**. Viçosa, 1996. 144 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Departamento de Ciências do Solo, Universidade Federal de Viçosa.

NIEDERBUDDE, E.A.; RÜHLICKE, G. **Umwandlung von Al-Chloriten durch Kalkung**. **Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkd**, 144:127-135, 1981.

NORRISH, K.; TAYLOR, R.M. The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites. **Journal of Soil Science**, v. 12, p. 294-306, 1961.

OLIVEIRA, J.B. **Classes gerais de solos do Brasil: guia auxiliar para seu reconhecimento**. Jaboticabal: FUNEP, 1992. 201 p.

OLIVEIRA, J.B. **Pedologia Aplicada**. FEALQ, 3 ed, 2008, 592p.

OLIVEIRA, E.L.; PAVAN, M.A. Control of soil acidity in no-tillage system for soybean production. **Soil and Tillage Research**, v.38, p.47- 57, 1996.

PARFITT, R.L.; CHILDS, C.W. Estimation of forms of Fe and Al: A review, and analysis of contrasting soils by dissolution and Moessbauer spectroscopy. **Australian Journal of Soil Research**, v.26, p. 121-144, 1988.

PEDROTTI, A.; FERREIRA, M.M.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; LIMA, J.M.; CARVALHO, R. Relação entre atributos físicos, mineralogia da fração argila e formas de alumínio no solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 1-9, 2003.

PINTO, O.C.B; YAHNER, J.E. & ROTH, C.B. **Natureza e formação de caolinita em forma de pserdomica em solos de Viçosa, Minas Gerais**. Vicososa: Experientiae, 1972. v.13. p.383-421.

POMBO, L.C.A.; KLAMT, E.; KUNRATH, I.; GIANLUPPI, D. Identificação de óxidos de ferro na fração argila de Latossolo Roxo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 6, p. 13-17, 1982.

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

REBERTUS, R.A.; WEED, S.B.; BUOL, S.W. Transformations of biotite to kaolinite during saprolite-soil weathering. **Soil Science Society of America. Journal**, v. 50, p. 810-819, 1986.

REYNOLDS, W.D.; BOWMAN, B.T.; DRURY, C. F.; TAN, C.S.; LU, X. Indicators of good soil physical quality: density and storage parameters. **Geoderma**, v.110, p.131-146, 2002.
RESENDE, M.; CURTI, N.; REZENDE, S.B.; CORRÊA, G.F. **Pedologia: Base para distinção de ambientes**. 3.ed. Viçosa: NEPUT, 1999. 338p.

RHEINHEIMER, D.S.; ANGHINONI, I. Distribuição do fósforo inorgânico em sistemas de manejo de solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.36, p.151-160, 2001.

SÁ, J.C.M. Calagem em solos sob plantio direto da região dos Campos Gerais, Centro Sul do Paraná. In: SÁ, J.C.M., (coord). Curso sobre o manejo do solo no sistema de plantio direto. Castro, **Fundação ABC**, p.73-107, 1995.

SALTON, J.C.; MIELNICZUK, J. Relações entre sistemas de preparo, temperatura e umidade de um Podzólico Vermelho-escuro de Eldorado de Sul (RS). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.19, n.2, p.313-319, 1995.

SAMBATTI, J. A. **Mineralogia e adsorção de fósforo da fração argila de Latossolos provenientes do intemperismo de rochas vulcânicas do Terceiro Planalto Paranaense**. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004. 211 p. (Tese de Doutorado).

SANTOS, F.C. **Sistema de recomendação de corretivos e fertilizantes para a cultura da soja**. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2002. 64p. (Tese de Mestrado).

SAS INSTITUTE. **SAS/STAT procedure guide for personal computers**. 5.ed. Cary, 1999.

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

SCHULZE, D.G. The influence of aluminium on iron oxides. VIII. Unit – cell dimensions of Al – substituted goethites and estimation of Al from them. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v. 32, p. 36-44, 1984.

SCHULZE, D.G. An Introduction to Soil Mineralogy. In: DIXON, J. B.; WEED, S.B. (Eds). **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America Book Series, p. 1-34, 1989.

SCHWERTMANN, U. The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals. In: STEWART, B.A. (Ed.). **Advances in Soil Science**, v.1, p. 171-200, 1985.

SCHWERTMANN, U. Solubility and dissolution of iron oxides. In: CHEN, Y.; Hadar, Y. (Eds.). **Iron nutrition and interactions in plants**. Kluwer Academic Publishers, 1991. p. 3-27.

SCHWERTMANN, U.; CARLSON, L. Aluminum influence on iron oxides: XVII. Unit-cell parameters and aluminum substitution of natural goethites. **Soil Science Society of American Journal**, v. 58, p. 256-261, 1994.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory**. New York: Cambridge, VCH, 1991. 137p.

SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R.W.; TAYLOR, R.M.; LEWIS, D.J. The influence of aluminum on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al-substituted hematites. **Clays and Clay Minerals**, v. 27, p. 105-122, 1979.

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

SCHWERTMANN, U.; LATHAM, M. Properties of iron oxides in some New Caledonian Oxisols. **Geoderma**. v. 39, p. 105-123, 1986.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R.M. Iron Oxides. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B., Eds. **Minerals in soil environments**. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p. 379-438.

SIDIRAS, N.; PAVAN, M.A. Influência do sistema de manejo do solo no seu nível de fertilidade. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.9, p.249-254, 1985.

SILVA, A.R.; SOUZA JUNIOR, I.G.; COSTA, A.C.S.da. Suscetibilidade magnética do horizonte B de solos do estado do Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 34:329-337, 2010.

SINGH, B.; GILKES, R. J. Concentration of iron oxides from soil clays by 5M NaOH treatment: The complete removal of sodalite and kaolin. **Clay Minerals**, v. 26, p. 463-472, 1991.

SOMBROEK, W.G. **Amazon soils: A reconnaissance of the soils of the Brazilian Amazon region**. Centre Agricultural Publication, Wageningen, 1966, 292p.

SOUZA JUNIOR, I. G. de. **Mineralogia da fração argila e a distribuição de elementos-traço associados aos óxidos de ferro do horizonte B de solos do estado do Paraná**. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009. 168 p. (Tese de Doutorado).

SOUZA JUNIOR, I.G.; COSTA, A.C.S.; VILAR, C.C.; HOEPERS, A. Mineralogia e susceptibilidade magnética dos óxidos de ferro do horizonte B de solos do Estado do Paraná. **Ciência Rural**, v.40, n.3, p.513-519, 2010.

SPARKS, D.L. **Potassium dynamics in soils**. New York, Springer-Verlag, 1987. 63p.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 2 ed. New York: Oxford University Press. 2008. 321p.

TAIT, J.M.; VIOLANTE, A.; VIOLANTE, P. Coprecipitation of gibbsite and bayerite with nordstrandite. **Clay Minerals**, 18:95-99, 1983.

TAYLOR, R.M.; SCHWERTMANN, U. Maghemite in soils and its origin. II. Maghemite synthesis at ambient temperature and pH 7: **Clay Minerals**, v.10, p. 299-310, 1974.

TOGNON, A.A. **Atributos dos Latossolos mapeados em Cerrados (Brasil Central) e Floresta Amazônica**. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997. 192 p. (Tese de Doutorado).

TRUNZ, V. The influence of crystallite size on the apparent basal spacing of kaolinite. **Clays Clay Minerals**, v. 24, p. 84-87, 1976.

UEHARA, G.; GILLMAN, G.P. **The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays**. Boulder, Westview Press, 1981. 169p.

VIEIRA, L.S.; SANTOS, W.H.; FALESI, I.C. Levantamento de reconhecimento dos solos da região Bragantina, estado do Pará. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 2, p. 1-63, 1967.

VILAR, C.C. **Interação entre atributos físicos, químicos e mineralógicos com a capacidade máxima de adsorção de fósforo e chumbo de amostras do horizonte A e B de Latossolos do Estado do Paraná tratadas com calcário e fosfato**. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010. 159 p. (Dissertação de Mestrado).

WHITTING, L.D. X-ray techniques for mineral identification and mineralogical composition. In: Black, C.A. (Ed.). **Methods of soil analysis. Part I. Monograph n°9**. Madison: Soil Science Society of America, 1965. p. 671-698.

WHITTING, L. D.; ALLARDICE, W. R. X-ray diffraction techniques In: KLUTE, A. **Methods of soil analysis**. Part I. Physical and mineralogical methods. 2. ed. Madison: American Society of Agronomy, p. 331-362, 1986.

WOLLAST, R. Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solution at low temperature: **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 31, p. 635-648, 1967.

APÊNDICE

Apêndice A. Atributos cristalográficos dos minerais identificados nos LATOSSOLOS VERMELHOS de Campo Mourão estudados

Mineral	Fórmula Química	Código de Referência	Dimensões da célula unitária (nm)			Eixos Cristalográficos			Sistema Cristalográfico	Grupo espacial
			a	b	c	α	β	γ		
Caulinita	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	00-083-0971	0,515	0,894	0,7390	91,92	105,04	89,707	Triclínico	C1
Gibbsita	$Al(OH)_3$	00-076-1782	0,862	0,506	0,9699	90,00	85,430	90,000	Monoclínico	P21/c(14)
Goethita	$FeO(OH)$	00-081-0464	0,460	0,995	0,3023	90,00	90,000	90,000	Ortorrômico	Pbnm
Quartzo	SiO_2	00-087-2096	0,491	0,491	0,5404	90,00	90,000	90,000	Hexagonal	P3 ₂ 21
Vermiculita	$Mg_{3,41}Si_{2,86}Al_{1,14}O_{10}(OH)_4$	01-076-0847	0,534	0,922	2,8700	90,00	97,120	90,000	Monoclínico	C2/c
Silício	Si	00-027-1402	0,543	0,543	0,5430	90,00	90,000	90,000	Cúbico	Fd3m
Rutilo	TiO_2	01-071-0650	0,459	0,459	0,2959	90,00	90,000	90,000	Tetragonal	P42/mnm
Magnetita	Fe_3O_4	00-088-0315	0,837	0,837	0,8375	90,00	90,000	90,000	Cúbico	Fd-3m
Maghemita	Fe_2O_3	00-039-1346	0,835	0,835	0,8351	90,00	90,000	90,000	Cúbico	P4 ₁ 32
Hematite	Fe_2O_3	00-087-1166	0,503	0,503	1,3749	90,00	90,00	90,000	Romboedral	R-3c
Anatásio	TiO_2	01-071-1167	0,378	0,378	0,9537	90,00	90,000	90,000	Tetragonal	I41/amd