ATRIBUTOS QUÍMICOS DA FRAÇÃO GROSSEIRA DE ALGUNS SOLOS DO SUDESTE BRASILEIRO

MARCIO ROBERTO SOARES

Engenheiro Agrônomo

Orientador: Prof. Dr. **LUÍS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI**

Dissertação apresentada à Escola Superior de
Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de
São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em
Agronomia, Área de Concentração: Solos e
Nutrição de Plantas.

PIRACICABA

Estado de São Paulo – Brasil

Maio - 2001

ERRATA

Pág. 40 (linhas 27 e 28) – onde se lê “a hematita pode se hidratar e formar goetita”, leia-se “a hematita pode sofrer redução e liberar Fe^{+2} para a solução, o qual pode se reprecipitar na forma de goetita”.

Pág. 41 (linha 3) - onde se lê “acúmulo de água constante”, leia-se “lençol freático flutuante”.

Difratogramas pág. 44 a 49 – equipamento Philips com tubo de cobre.

Difratogramas pág. 51 a 62, 70 e 71 – equipamento Siemens com tubo de cobalto.

Pág. 68 (linha 8) – onde se lê “A proporção de terra fina”, leia-se “A proporção de cascalho”.

Pág. 69 (linha 2) – onde se lê “superficiais”, leia-se “subsuperficiais”.

Pág. 74 (linha 22) – onde se lê “60%”, leia-se 40%.

Nas tabelas 11 e 12 (pág. 78 e 86, respectivamente) – onde se lê “CTC mineral”, leia-se “CTC dos silicatos”.

Na tabela 11 (pág. 78) – onde se lê “profundidade em m”, leia-se “profundidade em cm”.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - Campus "Luiz de Queiroz"/USP

Soares, Marcio Roberto

Atributos químicos da fração grosseira de alguns solos do Sudeste brasileiro /
Marcio Roberto Soares. - - Piracicaba, 2001.
105 p.

Dissertação (mestrado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2001.
Bibliografia.

1. Granulometria do solo 2. Minerologia do solo 3. Propriedade química 4.
Química do solo I. Título

CDD 631.411

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

*Aos meus queridos pais, **Demerval e Isabel**,
pelo inestimável esforço
que sempre fizeram em meu proveito
e à minha querida irmã, **Kátia**,*

OFEREÇO

*À Thaíssa,
pelo carinho e incentivo.*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni pela orientação, amizade e apoio durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Carlos Casagrande (Universidade Federal de São Carlos – CCA- UFSCar / Araras) pela sua grande importância na definição da minha carreira.

À Coordenação do Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas pela oportunidade e aos membros docentes do curso, em especial aos Profs. Drs. Pablo Vidal-Torrado e Célia Regina Montes pelas importantes sugestões e auxílio para o enriquecimento da dissertação.

Aos funcionários do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas da ESALQ/USP, Dorival Grisotto, Luciano Ferraz, Wladimir Rosignolo, Maria Elisabete Guimarães, Luís Silva, Nivanda de Moura, Lúcia Forti, Gertrudes Fornazier, pela amizade e contribuição na condução das análises laboratoriais.

Aos amigos Tiago Osório Ferreira, Rogério Campos, Ricardo Romero e Michel Cambri pelo convívio e companheirismo. Menção especial ao amigo Edson Fernando Madruga pelo exemplo de pessoa e de profissionalismo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

A todas as pessoas que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a construção deste trabalho.

Por tudo que alcancei até hoje, a DEUS eu agradeço.

SUMÁRIO

Página

RESUMO	vi
SUMMARY	viii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 Areia e silte	3
2.2 Fragmentos de rocha	5
2.2.1 Atributos físicos	5
2.2.2 Atributos químicos	6
2.3 Fenômenos de superfície	7
2.3.1 Capacidade de troca catiônica	7
2.3.2 Capacidade de troca aniônica	8
2.3.3 Desenvolvimento de cargas	9
2.3.4 Influência dos óxidos na determinação da CTC e CTA	10
2.3.5 Efeitos da matéria orgânica sobre a troca iônica	11
2.4 pH de abrasão	12
3 MATERIAL E MÉTODOS	16
3.1 Solos	16
3.2 Geologia da região Sudeste	17
3.3 Preparo das amostras	20
3.4 Terra fina	20
3.4.1 Separação das frações granulométricas	20
3.4.2 Pré-tratamentos	22
3.4.2.1 Eliminação da matéria orgânica	22
3.4.2.2. Deferrificação	24
3.4.3 Análises químicas, físicas e mineralógicas	25
3.4.3.1 Análises químicas de rotina e complementares	25
3.4.3.2 Análises físicas	26
3.4.3.3 Análise mineralógica qualitativa	27

3.4.3.4 pH de abrasão	28
3.4.4 Determinação da CTC e CTA em BaCl ₂	28
3.4.4.1 Princípio	29
3.4.4.2 Procedimentos	30
3.5 Fração cascalhenta	31
3.5.1 Quantificação	32
3.5.2 Análises químicas	33
3.5.3 Análise mineralógica qualitativa	34
3.6 Análise estatística	34
 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	 35
4.1 Análises químicas	35
4.1.1 Análises químicas de rotina	35
4.1.2 Análises químicas complementares	38
4.2 Análises físicas	41
4.3 Análise mineralógica qualitativa	43
4.3.1 Argila	43
4.3.2 Areia e silte	50
4.4 Correlação entre CTC _e calculada e determinada	63
4.5 pH de abrasão	65
4.6 Fração cascalhenta	67
4.6.1 Análise mineralógica qualitativa	69
4.6.2 Propriedades químicas	69
4.7 Terra fina	76
4.7.1 Correlações entre CTC _e e alguns atributos dos solos	76
4.7.2 Correlações entre CTA _e e alguns atributos dos solos	82
CONCLUSÕES	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
APÊNDICE	102

ATRIBUTOS QUÍMICOS DA FRAÇÃO GROSSEIRA DE ALGUNS SOLOS DO SUDESTE BRASILEIRO

Autor: MARCIO ROBERTO SOARES

Orientador: Prof. Dr. LUÍS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI

RESUMO

As características e o comportamento dos solos sempre estiveram relacionados a terra fina, notadamente à fração argila. Poucos estudos têm se dedicado à importância e significado das frações grosseiras, tais como silte, areias e fragmentos de rocha, que influenciam quase exclusivamente as propriedades físicas do solo, sendo consideradas inertes sob o ponto de vista químico. Este trabalho teve por objetivo estudar a contribuição destas frações para o comportamento químico de solos representativos da região Sudeste do Brasil, considerando diferenças litológicas e texturais.

Avaliou-se, por meio de correlações lineares simples e regressões múltiplas, o efeito dos atributos químicos do solo para fins de fertilidade, dos teores de óxidos de ferro e alumínio, e dos teores de argila, silte e cinco subfrações de areia (muito fina, fina, média, grossa e muito grossa) na capacidade de troca catiônica (CTC_e) e aniônica (CTA_e) efetivas, determinadas em solução tamponada de $BaCl_2$.

A CTC_e apresentou alta correlação positiva com os atributos químicos das frações mais grossas da terra fina e com a matéria orgânica. Na análise conjunta, a CTC_e da areia muito fina e o teor de matéria orgânica explicaram 85% da variação da CTC_e do solo. A CTA_e correlacionou-se significativamente com o teor de alumínio, resultante do ataque com ácido sulfúrico, e com o teor de argila.

Na análise conjunta, 56% da variação da CTA_e nos solos foi explicada pelos teores de Al_2O_3 , matéria orgânica e areia grossa, e pela saturação por alumínio.

Atributos químicos de superfície também foram interpretados como função da mineralogia e estágio de intemperização dos solos. O pH de abrasão foi empregado como índice na determinação da fertilidade potencial do solo, e se correlacionou negativamente com o teor de areia média+fina.

A reatividade dos fragmentos de rocha depende da litologia e, juntamente com as frações mais grossas da terra fina, podem desempenhar importantes funções nos solos, não sendo, portanto, quimicamente inertes.

COARSE FRACTION CHEMICAL ATTRIBUTES OF SOME SOILS FROM BRAZILIAN SOUTHEAST

Author: MARCIO ROBERTO SOARES

Adviser: Prof. Dr. LUÍS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI

SUMMARY

The properties and the behavior of the soils have always been related to fine earth activity, especially clays. Few studies have been dedicated to the coarse fraction, such as silt, sand and rock fragments, whose presence is usually correlated with physical properties being, therefore, considered chemically inert. The objectives of this study were to evaluate the contribution of these fractions on chemical behavior of representative Brazilian Southeast soils, considering lithologic and textural differences.

The influence of chemical attributes presented in routine soil fertility analysis, the Fe and Al extractable oxides contents, and clay, silt and fine sand sub-fractions (fine, very fine, medium, coarse and very coarse) contents were correlated to the effective cation exchange capacity (ECEC) and effective anion exchange capacity (EAEC), obtained by unbuffered BaCl_2 solution, by means of simple correlation and multiple regression analysis.

ECEC was highly correlated with chemical attributes of coarser fractions of the fine earth and with organic matter contents. Eighty five percent of the variation in soil ECEC could be related to the organic matter and very fine sand contents. On the other hand, the effective anion exchange capacity of soils significantly correlated with aluminum oxides, obtained after sulfuric acid attack, and with clay content. However, fifty six percent of EAEC variation was

explained by the significant correlation between aluminum oxides, organic matter, coarse sand and aluminum saturation. Surface physical-chemical attributes were also interpreted as a function of soils mineralogy and weathering. Abrasion pH was used as an indicator of soils potential fertility showing, however, a negative correlation with fine+medium sand contents.

The relation between fine earth and rock fragments properties suggested that their reactivity depends on lithology. Consequently, those fraction may have a significant importance in soils, therefore, they should not be considered chemically inert.

1 INTRODUÇÃO

As frações granulométricas do solo diferem substancialmente na forma cristalográfica e na composição química. Por isso, a elas são atribuídos distintos significados e graus de importância sob o ponto de vista agrícola.

A maioria dos estudos referentes ao comportamento químico do solo está centrada na porção correspondente à terra fina (frações com diâmetro inferior a 2 mm), notadamente nas argilas que, juntamente com a matéria orgânica, compõem a fração mais ativa do complexo coloidal do solo, ao qual são atribuídos importantes atributos químicos e físico-químicos de importância para a sua fertilidade.

Poucos estudos têm avaliado a importância das frações grosseiras do solo, como as areias, os siltes e fragmentos de rocha. Sua presença se relaciona quase que exclusivamente com a influência que exercem nas propriedades físicas do solo, sendo consideradas, sobretudo as de maior tamanho, quimicamente inertes. No entanto, o interesse por estas frações se assenta na influência que possam ter nas propriedades químicas, como a CTC, a CTA e a capacidade de adsorção de elementos, íons e compostos.

A região tropical abriga vários solos, com diferentes texturas e graus de fertilidade. O clima, caracterizado pela alta temperatura e umidade, exerce influência marcante nas composições química e mineralógica das frações granulométricas. O intenso intemperismo acarreta o predomínio de caulinita e óxidos de Fe e Al, considerados colóides de comportamento anfótero, devido à

reversibilidade de cargas da sua superfície sob diferentes condições de pH, sendo que a CTC passa a ser dependente, quase que exclusivamente, da matéria orgânica. Considerando que os níveis naturais de matéria orgânica são difíceis de serem mantidos em sistemas intensivos de produção, torna-se importante o estudo da contribuição da fração grosseira para as propriedades químicas destes solos.

Neste contexto, partindo-se da hipótese que as frações grosseiras do solo não são quimicamente inertes e que podem desempenhar funções importantes não só de ordem física, mas também química, os objetivos deste trabalho são quantificar a influência das frações areia e do silte nas propriedades químicas do solo e avaliar as características químicas dos fragmentos de rocha e compará-los com as da terra fina.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Os constituintes sólidos do solo consistem de uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. O complexo coloidal, do qual fazem parte os minerais de argila, a matéria orgânica humificada e os óxidos e hidróxidos, é considerado a sede dos fenômenos físico-químicos de superfície. Muitos dos materiais grosseiros, classe em que se incluem a areia, o silte, fragmentos de rocha e material orgânico pouco decomposto, são, via de regra, quimicamente inertes.

2.1 Areia e silte

A granulometria pode influir na produtividade das culturas de diversas maneiras. Solos muito arenosos apresentam, em geral, baixos teores de matéria orgânica, baixa capacidade de retenção de nutrientes e, principalmente, baixa capacidade de retenção de água (Raij, 1991). O silte pode concorrer para a compactação e incrustação da superfície, embora assegure, juntamente com a argila, a movimentação lenta da fase líquida e gasosa do solo (Brady, 1989).

Por possuírem dimensões acima de 0,002 mm, o silte e as subfrações de areia não exibem propriedades coloidais e possuem baixa superfície específica. Participam de poucas reações no solo ao apresentarem alguma capacidade de adsorção, mas somente desempenharão alguma atividade química ao se

intemperizarem para formar argila (Olier, 1969; Rai, 1989; Churchman, 2000; Olson et al., 2000).

A distribuição da fração areia e seu conteúdo dentro do perfil pode fornecer informações acerca do grau de evolução (Dorronsoro, 1988; Dorronsoro et al., 1988), da fertilidade potencial (Ferrari & Magaldi, 1983) e, dependendo da mineralogia, da fertilidade atual (Taboada et al., 1990). Tedrow (1965) e Thompson et al. (1989) encontraram valores de CTC variando de 20 a 220 $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$ em silte e frações de areia.

A reserva mineral de Ultissols e Inceptssols de diferentes idades e litologias, estimadas em sua fração areia fina, pode variar de 950 a 1700 $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$ (Ferrari & Magaldi, 1983). Turpault et al. (1996) demonstraram a efetiva contribuição das areias e limos na fertilidade atual de solos ácidos florestados da França, ao encontrarem valores de CTC variando de 3 a 52 $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$ para a areia grossa, 10 a 110 para a areia fina e 17 a 390 para o silte. Estes resultados indicam participação de 35 a 80% na CTC efetiva da fração inorgânica da terra fina, atribuída à mineralogia das areias e limos, abundantes em filossilicatos 2:1.

Minerais de quartzo e feldspato, principais componentes da fração areia e silte (Brady, 1989), podem desempenhar uma importante função química no solo Tedrow (1965). No entanto, partículas de dimensão física correspondente às frações areia e silte podem ser compostas de agregados de argila, como no caso da glauconita, que apresenta argila micácea na sua constituição. Tedrow (1965) encontrou valores de CTC variando entre 190 e 310 $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$ para a glauconita (considerada no estudo como fração areia) atribuídos à contribuição da superfície reativa das argilas da sua composição. Turpault et al. (1996) enfatizaram que, em solos ácidos, nem sempre a CTC está concentrada na matéria orgânica e fração argila, pois as subfrações de areia podem contribuir substancialmente para este atributo.

2.2 Fragmentos de rocha

Miller & Guthrie (1984) definiram material grosseiro ou fragmentos de rocha como partículas de diâmetro igual ou superior a 2 mm, que constituem o esqueleto do solo.

Solos com fragmentos de rocha representam importante proporção dos recursos que podem ser utilizados para a produção de alimentos e fibras e, portanto, o entendimento sobre o seu comportamento é necessário para estabelecer seu potencial de uso (Miller & Guthrie, 1984; Ingelmo et al., 1994). Estes solos aparecem tanto em zonas erosivas como em zonas de acumulação (sedimentação) e, em algumas ocasiões, correspondem a solos em que a maior parte da terra fina foi perdida por erosão hídrica ou eólica, no intento de superar sua capacidade produtiva submetendo-os a cultivos intensos (Poesen & Lavee, 1994). Sua ocorrência é generalizada na região dos trópicos (Babalola & Lal, 1977), embora, na última década, o aumento do interesse pelo estudo de solos com fragmentos de rocha esteja centrado na área mediterrânea, onde ocupam cerca de 60% da superfície (Poesen & Lavee, 1994).

2.2.1 Atributos físicos

A maioria dos estudos aborda o impacto destas frações nos atributos físicos do solo, no fluxo e retenção de água, estruturação, erosão e compactação (Coile, 1953; Hanson & Blevins, 1979; Childs & Flint, 1994; Poesen & Lavee, 1994; Ingelmo et al., 1994). A literatura encerra trabalhos conflitantes a respeito do efeito dos fragmentos de rocha nas propriedades do solo. Em solos argilosos, o material grosseiro pode facilitar a movimentação da fase líquida e gasosa, pelo aumento expressivo da macroporosidade. Seu efeito deletério está na baixa retenção de água, em função da redução da microporosidade.

Ugolini et al. (1996) citaram o aumento da porosidade dos fragmentos em função do intemperismo, pela dissolução dos minerais primários. Em consequência do aumento no fluxo de água pela maior porosidade, a alteração dos fragmentos é aumentada, criando mais poros. O grau de intemperização, aliado a natureza e tamanho do fragmento, condiciona sua apreciável capacidade de retenção de água.

2.2.2 Atributos químicos

Poucos trabalhos destinaram-se ao estudo dos atributos químicos dos fragmentos de rocha (Tedrow, 1965; Rivard & De Kimpe, 1980; Turpault, 1996), devido a estas frações, pelo tamanho, serem consideradas inertes. Porém, propriedades desejáveis sob o ponto de vista agrícola, referentes à alta porosidade, retenção de água, capacidade de troca de íons e grande reserva de nutrientes têm sido atribuídas à fração grosseira (Ugolini et al. 1996). Esta fração apresenta propriedades similares às da terra fina, como a CTC e conteúdo de C e N (Ugolini et al., 1996; Corti et al., 1997), que dependem do grau de alteração em que se encontra (Corti et al., 1998). Ugolini et al. (1996) chegaram a atribuir 39% da CTC total do solo aos fragmentos de rocha e 61% a terra fina, em solos florestados. Deutschmann (1994), citado por Ugolini et al. (1996), em suas recentes determinações em fragmentos de arenito, encontrou valores de CTC variando de 1 a 95 mmol_c kg⁻¹. Rivard & De Kimpe (1980) registraram, em solos desenvolvidos sobre o mesmo material de origem, contribuição de 69% na CTC mineral total do solo por parte dos fragmentos de rocha.

2.3 Fenômenos de superfície

2.3.1 Capacidade de troca catiônica

A capacidade de troca catiônica (CTC) é um atributo de grande interesse prático, principalmente em estudos de fertilidade, pois o potencial de produtividade de um solo é proporcional à magnitude deste atributo. “É a segunda reação mais importante na natureza, suplantada em fundamental importância somente pelo processo fotossintético das plantas verdes” (Marshall, 1967, p.57). A CTC é definida por Raij (1969) como uma característica físico-química que indica a quantidade de íons positivos que um solo é capaz de reter e permutar, em determinadas condições, por quantidades estequiometricamente equivalentes de íons de mesmo sinal.

Sposito (2000) apresentou definição mais complexa dos fenômenos que envolvem mecanismos físico-químicos no solo: a capacidade de troca iônica de um solo é o número de mols de carga de íon adsorvido que pode ser dessorvido por unidade de massa do solo, sob dadas condições de temperatura, pressão, composição da solução do solo e relação entre a massa de solo e solução. Refere-se à adsorção máxima de íons prontamente disponíveis que são adsorvidos na superfície das partículas do solo somente por atrações eletrostáticas e íons presentes na camada difusa.

Sumner & Miller (1996), citados por Sposito (2000), relataram a importância do uso de cátions índice para a determinação da CTC. Em solos nos quais os cátions prontamente trocáveis são tipicamente monovalentes ou bivalentes, o íon índice pode ser Ca^{+2} , enquanto que Ba^{+2} ou K^{+} são os cátions índice empregados para solos em que a predominância é de cátions trocáveis trivalentes. Frequentemente, NH_4^{+} é usado como cátion índice (Rhoades, 1982). Porém, este cátion forma complexos de superfície do tipo esfera interna (adsorção

específica, covalente) com minerais de argila de grade 2:1, e pode até mesmo desalojar cátions de minerais primários facilmente intemperizáveis, superestimando a capacidade de troca de cátions (Rasmussen et al., 1991). A CTC efetiva calculada, resultante da soma de bases mais a acidez potencial extraída em acetato de cálcio a pH 7,0, é amplamente empregada em análises de rotina, constituindo um método indireto de determinação da CTC. A determinação direta da CTC feita no Instituto Agronômico de Campinas emprega o método descrito por Raij (1966), pelo uso do acetato de cálcio a pH 7,0, com pequenas modificações. Outra opção é a determinação, em meio tamponado, com acetato de amônio. Este método é de uso restrito para o deslocamento de K^+ , sendo evitado por promover aumento de cargas negativas, pela elevação do pH, e por reagir especificamente com os colóides do solo (Gillman & Sumpter, 1986). Dados na literatura evidenciam o cloreto de bário como o melhor deslocador de cátions e, por isso, é empregado na determinação direta da CTC. Ranst et al. (1998) mediram a CTC de solos com carga variável pela adsorção de Ca^{+2} (CTC_B) e pela CTC_T , calculada pela adsorção de Ca^{+2} e Al^{+3} . Valores de CTC a partir de métodos não tamponados são geralmente menores do que aqueles originados pelo método do acetato de amônio (pH 7), conforme Gillman (1979).

2.3.2 Capacidade de troca aniônica

A capacidade de retenção de ânions é um assunto bem menos conhecido e estudado do que a capacidade de troca catiônica, embora ambas dependam da natureza coloidal do solo. Solos ácidos de zonas tropicais podem apresentar CTA elevada devido a quantidades importantes de óxidos de ferro e alumínio, cujo comportamento químico é anfótero (Barrow, 1985). Solos com argilas cauliníticas, em condições de elevada acidez, podem apresentar carga elétrica positiva (Parfitt, 1978). Um bom entendimento da quantidade e distribuição de

cargas pela superfície dos componentes do solo e de seus pontos de carga zero pode ser útil para explicar algumas propriedades químicas do solo, entre elas a CTA (Raij & Peech, 1972; Gillman & Sumpter, 1986).

A sequência de adsorção geralmente considerada a série liotrópica aniônica, é: $\text{NO}_3^- = \text{Cl}^- < \text{SO}_4^- < \text{MoO}_4^- < \text{HPO}_4^{-2} < \text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{SiO}_4^{-4}$ (Porta et al., 1999). Tal seletividade na adsorção de ânions pode nortear tentativas de melhorar a capacidade de assimilação de P em solos que hajam processos de fixação do elemento, como aplicação de insumos à base de silicatos de Ca e Na. É indiscutível, também, a atuação que o Cl^- exerce na determinação da CTA. Óxidos de alumínio favorecem a adsorção de ânions devido à sua elevada superfície específica ($100\text{-}220 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), no caso dos amorfos, alto PCZ (5-9) e superfície de carga variável. McBride (1988) enfatizou que adsorção de ânions na superfície dos óxidos de alumínio está relacionada muito mais com a reatividade dos grupos OH^- do que com a superfície específica. A alta fixação de P em Oxissols e Ultissols é usualmente relacionada com o conteúdo de gibbsita, além dos óxidos de Fe (Kämpf et al., 2000).

2.3.3 Desenvolvimento de cargas

A interação entre as partículas do solo, bem como a magnitude com que expressam as propriedades de troca e adsorção iônicas, estão estreitamente correlacionadas com a origem e natureza das cargas elétricas.

Cargas permanentes ou constantes são resultantes de substituição isomórfica, que ocorre principalmente em minerais do tipo 2:1, ao passo que protonação/desprotonação e adsorção específica de íons respondem pelas cargas variáveis ou dependentes do pH. Zhang & Zhao (1997) mencionaram que a caulinita, mesmo sendo um argilomineral de grade 1:1, pode ser provida de carga permanente ao ocorrer substituição isomórfica do silício tetravalente por alumínio

trivalente. Sposito (1989) estimou em $20 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ a contribuição da substituição isomórfica para a geração de cargas permanentes nestes compostos. Contudo, Yu (1997) mencionou que as cargas negativas permanentes da caulinita, em condições tropicais e subtropicais, podem variar de 30 a $100 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$. Em caso de intemperismo intenso, cargas permanentes, mesmo que pouco atuantes, podem resultar de substituições isomórficas do alumínio trivalente por magnésio bivalente em gibbsita, no caso de óxidos de alumínio, e de ferro trivalente por magnésio divalente em óxidos de ferro (Olson et al., 2000).

As arestas quebradas de argilominerais, matéria orgânica e óxidos hidratados de Fe e Al são fontes de carga elétrica variável por terem maior habilidade em complexar íons H^+ e OH^- , conferida pelos seus grupos funcionais de superfície (Sposito, 1989; Hillier, 1995; Yu, 1997).

Em solos tropicais altamente intemperizados, os óxidos/hidróxidos e silicatos de grade 1:1 têm especial significância, não somente pela sua grande quantidade, mas também pela variabilidade na sua superfície de carga (Ranst et al., 1998; Olson et al., 2000). Estes compostos exibem comportamento anfótero, governado pelo pH e concentração eletrolítica da solução do solo (Uehara & Gillman, 1980).

2.3.4 Influência dos óxidos na determinação da CTC e CTA

A abundante presença de Al, Fe e Mn na litosfera se deve a baixa solubilidade de suas formas em condições normais de pH. Dentre os principais oxihidróxidos encontrados em solos sob condições tropicais, destacam-se a gibbsita e boemita, como compostos de Al, e goetita, hematita, lepidocrocita, maghemita e magnetita como compostos de Fe (Schwertmann & Taylor, 1989; Sposito, 1989), que ocorrem na fração argila, como partículas discretas, ou como recobrimento de grãos de silte e areia (Olson et al., 2000; Goldberg et al., 2000).

As posições de troca de cátions da caulinita podem ter suas cargas negativas bloqueadas pelos óxidos de ferro (Grim, 1963). Após a remoção dos óxidos de ferro, exceto sob condições muito ácidas, cargas positivas praticamente desaparecem. Dion (1944), ao remover óxidos de ferro do solo, constatou acréscimo de 10 a 59% na CTC. Raij (1967) obteve aumento na CTC, após a remoção de óxidos de ferro livres, variando de 0 a 74%.

2.3.5 Efeitos da matéria orgânica sobre a troca iônica

É indiscutível a contribuição da matéria orgânica para a CTC do solo, mesmo quando presente em quantidades relativamente baixas. São diversas as interações entre os componentes orgânicos e inorgânicos do solo (Baldock & Nelson, 2000). Tan (1993) e Yu (1997) mencionaram a redução da carga superficial total do complexo organo-mineral (caulinita-matéria orgânica) quando comparada à soma de suas contribuições separadamente. As condições climáticas dos trópicos catalisam a decomposição de materiais orgânicos (Stevenson, 1994). Dessa forma, a quantidade de húmus presente em solos tropicais é considerável e serve de argumento para Yu (1997) desconsiderar o efeito sinérgico da CTC das frações orgânica e inorgânica. A precipitação do húmus, cuja carga negativa varia de 2000 a 5000 mmol_c kg⁻¹, pode bloquear sítios de cargas negativas dos colóides minerais. Turpault et al. (1996) mostraram que a CTC da matéria orgânica, calculada em amostras de horizontes superficiais (0-0,20 m) de solos ácidos (pH em água 3,4 a 4,0), estava entre 350 e 1050 mmol_c kg⁻¹, representando entre 10 a 85% da CTC total da terra fina. Estes valores são considerados baixos, visto o grau de decomposição que o material orgânica pode atingir, e podem ser atribuídos ao fato dos grupos carboxílicos da matéria orgânica estarem amplamente indissociados em condições de baixo pH destes solos.

2.4 pH de abrasão

O mais importante processo de intemperismo químico em silicatos e aluminossilicatos é a hidrólise. A água, na qual uma variedade de íons pode estar presente, reage com estes minerais, atuando como principal agente desagregador de estruturas de minerais e, apesar da dissociação iônica ser pequena (10^{-7} g de H^+ L^{-1} de H_2O), a enorme quantidade de água na natureza acaba provocando reações hidrolíticas de grande intensidade. Os produtos comuns da hidrólise são H_4SiO_4 , HCO_3^- e OH^- , junto com minerais de argila se o alumínio estiver presente em minerais decomponíveis e se certas condições químicas são encontradas (Rai & Kittrick, 1989).

Um efeito da reação de hidrólise é que o íon hidrogênio é consumido, hidróxido é produzido, e a solução torna-se mais básica. O processo de substituição de parte dos cátions por hidrogênio continua até o ponto em que o estado de equilíbrio seja alcançado (Loughnan, 1969).

Este mecanismo responde pelo empobrecimento dos minerais primários em relação aos cátions mais móveis, que ao permanecerem em solução, elevam o pH da fase líquida (Figura 1). Este efeito é especialmente notado quando vários silicatos e aluminossilicatos são moídos em água destilada, e o pH da solução, chamado pH de abrasão, é obtido. Este pH resultante da hidrólise inicial é função da rapidez com a qual os cátions são liberados para a solução e com que as bases são formadas. O pH de abrasão do material intemperizado, que inclui algumas argilas, é menor do que o pH da rocha original, devido a alguns cátions terem sido removidos, e o pH de abrasão de alguns minerais de argila comumente é menor do que aqueles minerais formados da rocha (Grant, 1969).

Figura 1. Remoção de cátions da superfície de minerais, substituídos por H⁺ (Olier, 1969).

O grau de intemperização química é estimado por meio de índices, que levam em consideração o deslocamento de minerais decomponíveis, bem como a mobilidade de cátions liberados da estrutura cristalina dos minerais (Herbillon & Makumbi, 1975). Desse modo, o pH de abrasão funciona como importante artifício na determinação do grau de intemperismo dos solos (Grant, 1969; Ferrari & Magaldi, 1983; Taboada et al., 1990) pela reação e variação do pH da solução

inerente a determinado mineral. Logo, cada mineral, quando pulverizado e colocado em contato com a água, confere à solução um determinado valor de pH (Tabela 1).

Tabela 1. Diferentes minerais e respectivos valores de pH de abrasão (adaptada de Olier (1969) e Birkeland (1974)).

Minerais	Fórmula	pH de abrasão
<i>silicatos</i>		
olivina	$(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$	10 - 11
augita	$\text{Ca}(\text{Mg, Fe, Al})(\text{Al, Si})_2\text{O}_6$	10
hornblenda	$\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Mg, Fe})_4(\text{Al, Fe, Ti})_3\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{O, OH})_2$	10
albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	9 - 10
oligoclásio*	$\text{Ab}_{90-70}\text{An}_{10-30}$	9
labradorita*	$\text{Ab}_{50-30}\text{An}_{50-70}$	8-9
biotita	$\text{K}(\text{Mg, Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	8-9
microclina	KAlSi_3O_8	8-9
anortita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	8
hiperstena	$(\text{Mg, Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$	8
muscovita	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	7-8
ortoclásio	KAlSi_3O_6	8
montmorilonita	$(\text{Al}_2, \text{Mg}_3)\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	6-7
haloisita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	6
caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	5-7
<i>óxidos</i>		
boemita	$\text{AlO}(\text{OH})$	6-7
gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	6-7
quartzo	SiO_2	6-7
hematita	Fe_2O_3	6
<i>carbonatos</i>		
dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	9-10
calcita	CaCO_3	8

* Ab = albita; An = anortita

Entretanto, são escassos os trabalhos que estabelecem um vínculo entre este valor e outros atributos que afetam a fertilidade do solo, exceção feita ao de Ferrari & Magaldi (1983), que propuseram um índice derivado da diferença entre o pH de abrasão e o pH do solo ($\text{DpH} = \text{pH}_{\text{abrasão}} - \text{pH}_{\text{solo}}$). De acordo com os

valores de DpH, os autores inferiram o grau de intemperização dos solos e sua reserva mineral (Tabela 2).

Tabela 2. Relação entre DpH, classes de intemperização e fertilidade potencial (Ferrari & Magaldi, 1983)

DpH	Reservas minerais	Grau de intemperização
	----- mmol _c kg ⁻¹ -----	
> 1,9	Baixa - < 950	Alto
1,9 – 0,2	Média – 950 a 1700	Moderado
< 0,2	Alta - > 1700	Baixo

Mais recentemente Romero et al. (1987)¹, citados por Taboada et al. (1990), consideraram o pH de abrasão da fração areia um índice para a determinação da fertilidade potencial do solo, pela indicação da presença de minerais potencialmente alteráveis.

¹ ROMERO, R.; TABOADA, T; GARCÍA, C.; MACÍAS, F. Utilización del pH de abrasión como um índice del grado de evolución de la alteración y edafogénesis en suelos graníticos de la provincia de La Coruña. Cuad. Lab. Xeol. De Laxe, v.11, p.171-182, 1987.

3 MATERIAL E MÉTODOS

As análises químicas e físicas foram executadas nos Laboratórios do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, e as análises mineralógicas foram realizadas no Núcleo de Pesquisa em Geoquímica e Geofísica da Litosfera (NUPEGEL), da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ/USP).

3.1 Solos

Foram retiradas amostras superficiais, representativas do horizonte A, e subsuperficiais, na maior expressão do horizonte diagnóstico, de alguns solos geográfica e economicamente representativos da região Sudeste do Brasil (Tabela 3), classificados de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 1999). A amostragem foi realizada em duas profundidades, considerando possíveis variações texturais e diferentes contribuições das frações granulométricas dentro da camada mais explorada pela maioria das culturas. Além disso, em solos intemperizados dos trópicos, observam-se contrastes marcantes ao longo do perfil em relação à CTC, propriedade governada em grande parte pela matéria orgânica, cuja maior expressão se verifica nas camadas superficiais.

Tabela 3. Solos estudados e locais de amostragem.

Solos	Símbologia	Local
LATOSSOLO AMARELO Ácrico	LAW-1	Uberlândia/MG
LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO Ácrico	LVAw	Uberlândia/MG
LATOSSOLO VERMELHO Ácrico	LVw	Uberlândia/MG
LATOSSOLO AMARELO Ácrico	LAW-2	Guaira/SP
LATOSSOLO VERMELHO Acriférico	LVwf	Ribeirão Preto/SP
NITOSSOLO VERMELHO Eutroférico	NVef	Ribeirão Preto/SP
NEOSSOLO QUARTZARÊNICO Órtico	RQo	São Pedro/SP
NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico	RLe	Piracicaba/SP
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico	CXbd-1	Prados/MG
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico	CXbd-2	São João del Rei/MG
PLINTOSSOLO HÁPLICO Distrófico	FXd	Prados/MG
ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico	PVAd	Piracicaba/SP

3.2 Geologia da região Sudeste

A região Sudeste é caracterizada pelo clima quente e úmido, com seca no inverno, relevo que varia desde plano a montanhoso e vegetação primária representada por formações pioneiras sob influência flúvio marinha, floresta ombrófila semidecidual e decidual e cerrado (RADAMBRASIL, 1986). O mapa geológico aponta a ocorrência de diversas litologias, incluindo aquelas que representam o material de origem dos solos estudados. A manifestação de diversas propriedades de interesse para a fertilidade dos solos é dependente da constituição mineralógica do material de origem e do seu grau de alteração. Sendo assim, uma descrição sucinta do material de origem dos solos é oportuna (Tabela 4).

Tabela 4. Material de origem dos solos estudados.

Solo	Material de origem	Grupo	Formação
LAw-1	cobertura detrítico-latossólica argilosa	Era Cenozóica	Terciário / Quaternário
LVAw	arenito	Bauru	Marília/Adamantina
LVw	cobertura detrítico-latossólica argilosa	Era Cenozóica	Terciário / Quaternário
LAw-2	basalto	São Bento	Serra Geral
LVwf	basalto	São Bento	Serra Geral
NVef	basalto	São Bento	Serra Geral
RQo	arenito	São Bento	Pirambóia
RLe	folhelho siltoso / siltito	Passa Dois	Corumbataí
CXbd-1	metapelitos, metassiltitos e filitos	São João del Rei	Prados
CXbd-2	micaxisto	São João del Rei	Caranaíba
FXd	siltito	São João del Rei	Prados
PVAd	arenito	São Bento	Pirambóia

Em Minas Gerais, o Grupo São João del Rei comporta, principalmente, rochas que sofreram intenso metamorfismo, sendo descrito como um pacote de metassedimentos de fácies xisto-verde (Ebert, 1967), cujas principais Formações para este estudo são:

- . Formação Carandaí : composta por um metaconglomerado basal, supostamente glacial, e metassiltitos grafitosos; a leste de São João del Rei é constituída por xistos com intercalações quartzíticas.
- . Formação Prados : inclui filitos bandados, siltitos e arenitos.

O LVw e o LAw-1, coletados no município de Uberlândia, estão localizados no ápice da Chapada Sul-Americana. De acordo com a coluna litoestratigráfica do Triângulo Mineiro (Baccaro, 1991), estes solos desenvolveram-se sobre sedimentos inconsolidados do período Terciário-Quaternário, sendo portanto pouco provável sua formação *in situ*, uma vez que o material subjacente é um arenito do Grupo Bauru, que aflora nas proximidades do Rio Paranaíba, local onde predomina o LVAw.

Os solos coletados no Estado de São Paulo estão distribuídos dentro da Bacia do Paraná, importante feição tectônica que ocupa em torno de 70% da área estadual e que é representada por rochas datadas do Paleozóico. O principal conjunto de rochas do Grupo Passa Dois para este estudo é a Formação Corumbataí, composta por siltitos, argilitos e folhelhos de coloração cinza a arroxeadas, podendo possuir cimentação carbonática, sucedidos por camadas siltosas.

O ambiente de formação do Grupo São Bento foi marcado pelo início e término da retirada das águas marinhas, caracterizando um período de transição entre ambiente aquoso e desértico. Desta forma, sedimentação foi o principal processo de gênese das rochas deste Grupo, embora magmatismo intenso tenha ocorrido dando origem a rochas extrusivas que permeiam as sedimentares em grandes extensões. As principais Formações estudadas estão descritas a seguir, de acordo com Schobbenhaus et al. (1984):

- . Formação Pirambóia : composta por arenitos de granulação média a fina cimentados por argila.
- . Formação Serra Geral : caracterizada por eventos deposicionais vulcânicos (diques e sills de diabásio), é composta estritamente por rochas básicas e ultrabásicas.

O fim dos derrames basálticos na Bacia do Paraná foi marcado pelo início de uma fase de embaciamento, área onde se acumulou o Grupo Bauru, gerado a

partir do retrabalhamento das rochas do grupo São Bento. As formações que se incluem neste trabalho são (Schobbenhaus et al., 1984):

- . Formação Adamantina : arenitos de granulação fina a muito fina, com cimentação por argila, óxidos de ferro e sílica.
- . Formação Marília : arenitos grosseiros a conglomeráticos com forte cimentação carbonática.

3.3 Preparo das amostras

As amostras passaram por um tratamento inicial seguindo o método proposto pela Embrapa (1997), que consiste do espalhamento e destorroamento manual, em local ventilado e seco, para que as amostras alcancem a completa dessecação ao ar para serem, então, pesadas. Manualmente, as amostras foram suavemente pressionadas com um rolo de madeira para a destruição dos torrões maiores e separação da fração grosseira. Após o destorroamento, foram tamisadas em um conjunto de duas peneiras sobrepostas, sendo a superior de malha 20 mm, que retém o material denominado calhaus, e a inferior de malha 2 mm, onde ficam retidos os cascalhos. Sobre a peneira de 2 mm, ambas as frações foram lavadas com água corrente. O material que transpôs as duas peneiras compõe a terra fina.

3.4 Terra fina

3.4.1 Separação das frações granulométricas

Os métodos empregados na separação das frações granulométricas estão descritos em Jackson (1969) e Camargo et al. (1986). Ao volume equivalente a 50 g de terra fina seca ao ar (TFSA) foram adicionados 250 mL de solução

dispersante, composta por hexametafosfato de sódio e hidróxido de sódio. O conjunto foi submetido à agitação mecânica intensa por um período de 24 horas e então vertido em peneira de abertura 0,053 mm, que assegura a retenção da areia total. A areia total foi seca em estufa a 60-70°C, sendo então processada em agitador-peneirador composto por um conjunto de peneiras (1,0 – 0,5 – 0,25 - 0,105 mm) e um controlador de velocidade de rotação, que padroniza a intensidade de agitação. Após 1 minuto, obtiveram-se cinco subfrações de areia, em concordância com a escala proposta pelo Departamento de Agricultura do Estados Unidos (Figura 2).

0,002		0,05		0,10		0,25		0,50		1,0		2,0 mm		
ARGILA	SILTE	Muito Fina	Fina	Média		Grossa		Muito Grossa		AREIA				CASCALHO

Figura 2. Classificação das partículas do solo, de acordo com os tamanhos em mm, segundo o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA, 1975).

A suspensão, contendo argila e silte, foi recolhida em proveta com capacidade para 1L e deixada em repouso para decantação. Por vezes, optou-se pela adição de 50 mL de HCl 10% para acelerar este processo. Após a decantação, sifonou-se o excesso da fase líquida mantendo a argila e o silte na proveta. O período de decantação, assegurado pela lei de Stokes, possibilitou a deposição total do silte. A suspensão foi recolhida em becker até a observação do silte depositado no fundo da proveta. Esta suspensão, contendo exclusivamente argila, foi acondicionada em cápsulas de porcelana e levada à estufa para secagem a 60-70°C. O material restante, contendo silte e argila, foi recolhido em tubos de polietileno. A centrifugação por 3 minutos a 700 rpm assegura a deposição do

silte (Jackson, 1969), mantendo a argila em suspensão, que por sua vez pode ser descartada ou recolhida novamente em cápsula de porcelana. Centrifugou-se o material até a limpidez da suspensão, momento em que o silte foi recolhido em cápsula de porcelana para a secagem em estufa a 60-70°C.

3.4.2 Pré-tratamentos

3.4.2.1 Eliminação da matéria orgânica

O estudo dos componentes inorgânicos do solo requer sempre um pré-tratamento para a eliminação da matéria orgânica. Embora o peróxido de hidrogênio seja considerado o extrator de máxima destruição da matéria orgânica, vários problemas estão associados ao seu uso como pré-tratamento de amostras. Drosdoff & Milles (1938) perceberam que o H_2O_2 causava a exfoliação da mica, pela penetração do reagente nas lâminas do mineral que, teoricamente, não se expandem com água e nem com outras substâncias orgânicas (Porta et al., 1999). Vários autores apontaram a formação de oxalato de cálcio em solos pelo tratamento com peróxido de hidrogênio (Bourget & Tanner, 1953; Martin, 1954; Farmer & Mitchell, 1963). Jackson (1969) mostrou que a peroxidação da matéria orgânica possivelmente leva à dissolução de MnO_2 e parece solubilizar grande quantidade de ferro e alumínio. Consideráveis quantidades de complexos oxalato-férricos e oxalato-alumínicos foram detectados por Farmer & Mitchell (1963) em extratos de peróxido, especialmente em argilas com alto conteúdo de componentes amorfos. Mitchell et al. (1964) notificaram que todo material amorfo está sujeito ao ataque e alteração pela atuação do peróxido. Turpault et al. (1996) notou perda de massa maior do que a massa da matéria orgânica destruída,

atribuída a dissolução de minerais durante o tratamento com H_2O_2 , gerando dados superestimados da CTC.

Na busca de alternativas que substituíssem o método de peroxidação da matéria orgânica como pré-tratamento para análise mineralógica, Anderson (1961) empregou o método do hipoclorito de sódio, descrito por Bourget & Tanner (1953). O autor sugeriu o uso de soluções de NaOCl, ajustadas a pH 9,5, para a destruição da matéria orgânica. Ele indicou que o NaOCl foi mais efetivo na destruição da matéria orgânica do que o peróxido e que o NaOCl foi menos destrutivo para sesquióxidos, sílica e componentes de argila cristalina.

Ao realizarem um estudo comparativo entre o peróxido de hidrogênio e o hipoclorito de sódio quanto à efetividade na destruição da matéria orgânica, Lavkulich & Wiens (1970) obtiveram resultados que corroboraram os apontamentos de Anderson (1961) e que confirmaram a maior destruição da matéria orgânica com a mínima destruição de óxidos e minerais identificáveis pelo uso da solução NaOCl a pH 9,5. Assim como Anderson (1961), Lavkulich e Wiens (1970) verificaram que três tratamentos com NaOCl foram suficientes para eliminar 98% do carbono oxidável do solo, sendo que a adição de mais tratamentos apresentou resultados desprezíveis em relação à destruição da matéria orgânica e conseqüências indesejáveis para a fração mineral.

Desta maneira, para a eliminação da matéria orgânica, como pré-tratamento das amostras, foi seguido o método descrito por Lavkulich e Wiens (1970) : preparou-se a solução de hipoclorito de sódio transferindo-se 500 mL do produto comercial (12% de Cl) para bécker de 1 L, volume ao qual adicionaram-se 400 mL de água destilada. Em seguida, mediu-se o pH (que sempre estará em torno de 12,0) e, mantendo o eletrodo imerso na solução, procedeu-se a correção do pH da solução, mantida sob agitação pelo uso do agitador magnético, mediante a adição de HCl concentrado. Ao atingir pH 9,5, transferiu-se a solução para balão de 1 L e completou-se o volume para a obtenção de uma solução com 6%

de Cl. A 10 g de amostra, acondicionada em tubo de centrífuga, adicionaram-se 20 mL de solução NaOCl a pH 9,5. O conjunto foi levado para aquecimento em banho-maria por 15 minutos a 90-95°C e submetido a agitações com bastão de vidro a cada cinco minutos. Centrifugou-se e descartou-se o sobrenadante. Repetiram-se estas operações por mais duas vezes. A remoção da matéria orgânica foi evidenciada pela mudança de cor do sobrenadante, a qual tornou-se incolor, cinza ou vermelha (Moore & Reynolds, 1989).

3.4.2.2 Deferrificação

A remoção dos óxidos de ferro livres (hematita, goetita, lepidocrocita) facilita a dispersão dos materiais do solo e das suas diversas frações, pois evita o aprisionamento mecânico de partículas de argila nos materiais de maiores dimensões (Mehra & Jackson, 1960; Ghabru et al., 1990). É procedimento considerado essencial para a identificação mineralógica da areia e do silte, por remover a camada de recobrimento, além de intensificar os feixes difratados que discriminam os distintos argilominerais (Moore & Reynolds, 1989). Para tanto, pesou-se uma amostra de solo contendo um máximo estimado de 0,5 g de Fe_2O_3 e isenta de matéria orgânica, eliminada pelo método do hipoclorito de sódio. Adicionaram-se 40 mL de citrato de sódio $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e 5 mL de NaHCO_3 1 mol L^{-1} à amostra contida em tubo de centrífuga e, após agitação, aqueceu-se até a faixa de 75-80°C, temperatura em que a amostra esteve pronta para receber 1 g de ditionito de sódio e ser submetida a agitação intensa, com bastão de vidro, por um minuto. Manteve-se o aquecimento por uma hora, intervalo no qual várias agitações foram necessárias. Repetiu-se a adição de ditionito de sódio, aguardando mais meia hora. Após conclusão dos tratamentos, adicionaram-se 10 mL de solução de cloreto de sódio saturada, misturou-se e centrifugou-se. Transferiu-se a solução para balão volumétrico de 250 mL cujo volume foi

completado após o recolhimento do resíduo resultante de mais duas lavagens com NaCl 0,5 mol L⁻¹ (Jackson, 1969). Esta solução foi utilizada na determinação do Fe livre, cuja metodologia está resumida em outro item desta dissertação. Tal procedimento foi aplicado em todas as frações em que a CTC, CTA, pH de abrasão e preparo de lâminas para raios-X foram objeto de estudo.

3.4.3 Análises químicas, físicas e mineralógicas

Métodos segundo Camargo et al. (1986), que se resumem em seguida:

3.4.3.1 Análises químicas de rotina e complementares

. *Carbono orgânico (% C)*: oxidação da matéria orgânica do solo com solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico e titulação do excesso de dicromato com sulfato ferroso amoniacal. A estimativa do conteúdo de matéria orgânica foi calculada pela equação: %M.O. = %C x 1,725.

. *Cátions trocáveis*: extração das bases trocáveis (Ca, Mg, K, Na) com solução normal de acetato de amônio a pH 7,0 e determinação de seus teores nos extratos. Acidez trocável (Al) usando KCl 1 mol L⁻¹ como extrator. Acidez potencial (H+Al) extraída por acetato de cálcio a pH 7,0.

. *pH em H₂O, em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ e em KCl 1 mol L⁻¹*: relação solo-solução 1:2,5 e obtenção dos valores pela medida da variação do potencial em um eletrodo de vidro com a variação da atividade hidrogeniônica da solução em que ele está mergulhado, usando um eletrodo de referência.

. *Ferro livre (solúvel em solução ditionito-citrato-bicarbonato(DCB))*: em meio tamponado com bicarbonato de sódio pH 7,3, ferro foi reduzido pelo ditionito de sódio e complexado pelo citrato de sódio, permanecendo em solução, obtida conforme citado no item 3.4.2.2. Do balão de 250 mL, recolheu-se uma alíquota

de 1 mL e transferiu-se para balão de 100 mL. Acrescentou-se água até a metade do balão, uma pitada de ácido ascórbico (aproximadamente 30 mg), 5 mL de 1-10-o-fenantrolina a 0,25% e 2 mL da solução de citrato de sódio a 25%. Completou-se o volume e agitou-se. Procedeu-se a leitura em espectrofotômetro a 518 nm, após quinze minutos de repouso.

. *Ferro mal cristalizado*: obtido por solubilização do ferro amorfo em ácido oxálico e seu sal de amônio. O método se processou em ambiente com total ausência de luz, de acordo com o seguinte procedimento: pesou-se 0,5 g de amostra em tubo de centrífuga envolto com papel alumínio e adicionaram-se 50 mL da solução de Tamm (solução de ácido oxálico e oxalato de amônio ajustada para pH 3,0). Após 4 horas de agitação, centrifugou-se a 1000 rpm, durante 10 minutos e transferiu-se o sobrenadante para balão volumétrico de 250 mL, cujo volume foi completado. Diluíram-se 10 mL do extrato em balão volumétrico de 100 mL com água deionizada e procederam-se as leituras em espectrofotômetro de absorção atômica (AAS).

. *Teores de óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 e MnO)*: obtidos pelo ataque com ácido sulfúrico

Destas determinações originaram-se os seguintes valores:

- . *Soma de bases (SB)*: $\text{Ca} + \text{Mg} + \text{K} + \text{Na}$
- . *Capacidade de troca de cátions efetiva (CTC_e)*: $\text{SB} + \text{Al}$
- . *Capacidade de troca de cátions total (CTC_t)*: $\text{SB} + (\text{H} + \text{Al})$
- . *Porcentagem de saturação por bases (V%)*: $\text{SB} \times 100 / \text{CTC}_t$
- . $\Delta\text{pH} = \text{pH KCl} - \text{pH H}_2\text{O}$.
- . *Índice Ki* = $(\text{SiO}_2/60) / (\text{Al}_2\text{O}_3/102)$
- . *Índice Kr* = $(\text{SiO}_2/60) / [(\text{Al}_2\text{O}_3/102) + (\text{Fe}_2\text{O}_3/106)]$

3.4.3.2 Análises físicas

. *Análise granulométrica*: pelo método do densímetro. Tomaram-se 20 g de terra aos quais adicionaram-se 100 mL de solução dispersante (hexametáfosfato de sódio e hidróxido de sódio). Agitou-se o conjunto em agitador mecânico horizontal por 16 horas a 30 rpm. Verteu-se toda a suspensão em peneira 0,053 mm para recolhimento da areia total, recolheu-se a suspensão em proveta calibrada com capacidade para 1 L e completou-se o volume com água destilada. Agitou-se a amostra com haste manual por 40 segundos e após 40 segundos de repouso, inseriu-se o densímetro na suspensão e efetivou-se a primeira leitura correspondente a silte + argila. Após novo repouso por duas horas, realizou-se a segunda leitura que corresponde à fração argila. Por diferença, os separados até 0,05 mm foram estimados. Secou-se a areia em estufa à 60°C e determinou-se 5 subfrações pelo uso de peneiras (1,0 – 0,5 – 0,25 – 0,105 mm) conforme a classificação proposta pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos.

. *Argila dispersa em água*: determinação da fração < 0,002 mm na ausência de eletrólitos. A porcentagem de argila dispersa em água foi estimada pelas seguintes equações:

. Grau de flocculação = $100 (\text{argila total} - \text{argila dispersa em água}) / \text{argila total}$

. Grau de dispersão = $100 - \text{grau de flocculação}$

3.4.3.3 Análise mineralógica qualitativa

. *argila*: foram utilizadas amostras de argila previamente tratadas, para eliminação da matéria orgânica e dos óxidos de ferro, e com auxílio da difração de raios-X foram feitas determinações qualitativas nas amostras saturadas com Mg^{2+} , glicoladas, e nas saturadas com K^+ , submetidas a 25, 350 e 550°C.

. *silte e areia*: difratogramas de raios-X (Dorronsoro, 1988; Taboada et al., 1990). Amostras deferriçadas, isentas de matéria orgânica e finamente moídas

foram espalhadas sobre a superfície aderente de uma fita dupla face previamente colada sobre lamínula de vidro.

3.4.3.4 pH de abrasão

O método sugerido por Ferrari & Magaldi (1983) prevê a utilização da fração tamanho 0,125 – 0,250 mm, que corresponde à areia fina (USDA, 1975). Entretanto, devido a dificuldades em relação à obtenção de quantidades suficientes de amostra, optou-se pela adoção das partículas do solo que se incluem no intervalo 0,100 e 0,500 mm, ou seja, areia fina + areia média, para a determinação do pH de abrasão. Algumas modificações foram promovidas, especialmente quanto ao pré-tratamento das amostras. Substituíram-se os tratamentos com peróxido de hidrogênio e ebulição com ácido oxálico na presença de alumínio por solução de hipoclorito de sódio, ajustada a pH 9,5, e solução DCB (ditionito-citrato-bicarbonato) respectivamente para a eliminação da matéria orgânica e recobrimentos de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio. As amostras foram finamente moídas em moinho de porcelana por 30 minutos. Respeitou-se a relação 1:2,5 entre amostra moída : água destilada (a base de massa) e após seis minutos de contato o pH da suspensão foi lido. De posse dos valores de pH_{H_2O} do solo e do pH de abrasão, calculou-se o índice DpH por diferença ($DpH = pH_{abrasão} - pH_{solo}$).

3.4.4 Determinação da CTC_e e CTA_e em BaCl₂

Estudos relacionados ao desenvolvimento agrícola em solos tropicais intemperizados mostram que o emprego de métodos tamponados para a determinação da CTC devem ser evitados. A CTC a pH 7,0 pode ser, em ordem de magnitude, maior do que aquela determinada ao pH de campo. Neste contexto,

o uso da solução de BaCl_2 não-tamponada permite que a CTC e a CTA sejam determinados ao pH do solo e sem alteração da força iônica da solução.

3.4.4.1 Princípio

Embora existam pequenas modificações nos métodos propostos para a determinação da CTC e CTA em BaCl_2 (Rhoades, 1982; Camargo et al., 1986; Gillman & Sumpter, 1986; Embrapa, 1997), eles derivam do método da troca compulsiva, preconizado por Gillman (1979) para solos ácidos da região tropical.

De acordo com o método original, o solo é saturado com Ba e posteriormente equilibrado com solução de cloreto de bário a uma concentração equivalente a força iônica da solução do solo. O Ba é deslocado pelo Mg após a adição de solução de MgSO_4 . A quantidade de Mg consumida do MgSO_4 é medida, sendo equivalente ao adsorvido e, conseqüentemente, à CTC, como esquematizado a seguir (Rhoades, 1982), para 1 kg de solo (x, y e z são expressos em mmol_c):

A adição de solução de BaCl_2 promove a saturação do complexo de troca (x) do solo com Ba, que por sua vez retém uma quantidade y de cloreto de bário, quando então entra em contato com a solução de MgSO_4 (z), de concentração conhecida. O Ba é deslocado pelo Mg que passa a dominar o complexo de carga. Parte do Mg que não é retida reage com Cl^- , formando MgCl_2 (y), enquanto que o Ba, que antes estava retido no complexo de troca e no BaCl_2 entrante, é precipitado na forma de BaSO_4 (x + y). Do total de Mg adicionado, deve-se

subtrair a quantidade reagida com Cl^- (y) e o restante de sulfato de magnésio que permaneceu no extrato ($z - x - y$), de modo que:

$$\begin{aligned}\text{CTC} &= \text{Mg perdido da solução reagente} \\ &= z - [y + (z - x - y)] \\ &= x \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}\end{aligned}$$

Soluções não tamponadas e pouco concentradas (BaCl_2 0,002 mol L^{-1} e MgSO_4 0,0025 mol L^{-1}) são desejáveis devido sua força iônica ser próxima àquela encontrada nas soluções do solo, principalmente daqueles altamente intemperizados.

3.4.4.2 Procedimentos

Seguiu-se o método descrito em Camargo et al. (1986): pesaram-se 2 g de amostra (solo total, argila, silte, areia muito fina, areia fina, areia média e areia grossa + areia muito grossa) em tubo de centrífuga previamente tarado, aos quais adicionaram-se 20 g de solução BaCl_2 0,05 mol L^{-1} ; o conjunto foi agitado por 2 horas em agitador mecânico, a 250 rpm. Após centrifugação, reteve-se o sobrenadante para determinação dos cátions trocáveis (Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ e Na^+). Promoveu-se a lavagem pela adição de 20 g de BaCl_2 0,002 mol L^{-1} e agitação por 1 hora, centrifugando e descartando o sobrenadante. A etapa de lavagem se repetiu por duas vezes. Após a segunda lavagem com BaCl_2 diluído, pesaram-se os tubos contendo solo úmido para a verificação da quantidade de solução de cloreto de bário retida. Adicionaram-se, então, 20 g de solução de MgSO_4 0,0025 mol L^{-1} (0,005 mol L^{-1} quando a CTC foi maior do que 100 mmol_c kg^{-1} , baseado em dados da análise de rotina) e agitou-se por 1 hora. Ajustou-se a condutividade elétrica para 0,3 mS cm^{-1} usando água destilada ou a solução de MgSO_4 0,0025 mol L^{-1} e agitou-se por 1 noite, a 150 rpm. Após novo monitoramento da

condutividade elétrica, e possíveis ajustes, pesaram-se os tubos para verificação da massa de MgSO_4 $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$ ou água. Após a centrifugação, recolheu-se o sobrenadante para determinação do Mg^{+2} (2 mL do extrato + 20 mL de La_3O_2 0,1% em La) por espectrometria de absorção atômica e do Cl^- (10 mL do extrato + 0,2 mL de NaNO_3 5 mol L^{-1}) por determinação potenciométrica. Optou-se pela adição das soluções com pipeta automática e ajuste da massa com micro-pipeta, permitindo que os resultados fossem expressos por unidade de massa.

A CTC e a CTA foram estimados com base nos seguintes cálculos:

. CTC

Se o Mg^{+2} foi adicionado para ajuste da condutividade da solução:

$$\text{CTC (mmol}_c \text{ kg}^{-1}) = 500 (0,01 V_2 - C_1 V_3)$$

Se água foi adicionada para ajuste da condutividade da solução:

$$\text{CTC (mmol}_c \text{ kg}^{-1}) = 500 (0,1 - C_1 V_3)$$

. CTA

$$\text{CTA (mmol}_c \text{ kg}^{-1}) = (1,02 / 35,45) \times [\text{Cl}^-] \times V_3$$

Em que V_1 = mL de BaCl_2 entrante; V_2 = mL de MgSO_4 adicionado; V_3 = mL final do sobrenadante (10 mL + correção do MgSO_4 ou água adicionada + V_1); C_1 = concentração final (meq mL^{-1}) de Mg^{+2} no sobrenadante; C_2 = concentração final (meq mL^{-1}) de Cl^- na solução de BaCl_2 $0,002 \text{ mol L}^{-1}$; C_3 = concentração final (meq mL^{-1}) de Cl^- no sobrenadante

3.5 Fração cascalhenta

O material constituinte da matriz do solo aderido aos cascalhos foi eliminado por tratamento ultrassônico em água deionizada por 20 minutos (Weaver et al, 1992). Este tratamento substituiu o proposto pela Embrapa (1997), que sugere a imersão dos cascalhos em cápsula de porcelana contendo NaOH 1 mol L⁻¹, seguida da agitação com bastão várias vezes ao dia e manutenção do material por uma noite nesta solução. Procedeu-se a secagem do material em estufa a 60°C e a subdivisão dos cascalhos em duas classes: cascalho fino (2,0 a 10,0 mm) e cascalho grosso (10,0 a 20,0 mm).

3.5.1 Quantificação

Estimativas visuais da participação de fragmentos grosseiros no perfil do solo são razoavelmente precisas para materiais maiores do que 75 mm, classificados como calhaus. Para partículas menores do que 20 mm, estimativas visuais tornam-se extremamente difíceis e irreais quando se trata de cascalho fino. Neste caso, a precisão das estimativas é aumentada com o peneiramento e pesagem da amostra, procedimento não recomendado para fragmentos cuja dimensão varia entre 20-75 mm, devido à precisão da estimativa depender de um volume muito grande de amostra (Alexander, 1982).

Enquanto Alexander (1982) afirmou que a coleta de 200-500 g de amostra produzia resultados suficientemente precisos para fragmentos variando de 2-20 mm, Ugolini et al. (1996) sugeriram um método para o estudo dos fragmentos de rocha pela coleta de um volume conhecido de amostra no campo (4 L), secamento e peneiramento para a obtenção de frações grossas e seleção por tamanho e grau de intemperização, mediante critérios de cor, brilho das superfícies minerais, presença de estrias e rugosidade da superfície. Este volume conhecido de amostra

é considerado representativo dos solos estudados. Propuseram quantificar os fragmentos por seu conteúdo em volume (R_v = volume ocupado pelos fragmentos de rocha / volume que ocupa a amostra total) ou em peso (R_m = peso dos fragmentos de rocha / peso da amostra total).

Childs & Flint (1990) sugeriram a seguinte expressão para a transformação do conteúdo de fragmentos de rocha em peso para volume:

$$R_v = R_p \cdot D_{as}/D_{af}$$

Em que R_v é o conteúdo de fragmentos de rocha em volume (%); R_p é o conteúdo de fragmentos de rocha em peso; D_{as} é a densidade do solo; D_{af} é a densidade dos fragmentos.

Coletou-se um volume superior ao sugerido por Ugolini et al. (1996) visando a obtenção de quantidade suficiente de terra fina. Quantificaram-se as frações terra fina, cascalhos (fino e grosso) e calhaus presentes na amostra original pelo cálculo da porcentagem após a obtenção do peso total da amostra, empregando as seguintes expressões (Embrapa, 1997) :

$$\% \text{ terra fina} = 100 - (\% \text{ calhaus} + \% \text{ cascalho})$$

$$\% \text{ calhaus} = 100 (\text{peso calhaus} / \text{peso amostra})$$

$$\% \text{ cascalho} = 100[(\text{peso calhaus} + \text{peso cascalho}) - \text{peso calhaus}] / \text{peso total da amostra}$$

3.5.2 Análises químicas

. *pH em água*: leitura do pH da suspensão (relação 1:1 cascalho:água destilada, a base de massa) após o equilíbrio alcançado em torno de 20 dias (Martín-García et al., 1999);

. *pH de abrasão*: cascalhos intactos foram suavemente agitados por 16 h para a avaliação do pH de abrasão, respeitando a relação 1:1 cascalho:água destilada, a

base de massa (20 g cascalho fino: 20 g de água; 40 g cascalho grosso: 40 g de água) não havendo necessidade de moagem conforme Ugolini et al. (1996);

. *CTC efetiva (CTC_e)*: os cascalhos foram imersos em solução de BaCl₂ 0,2 mol L⁻¹ (relação 1:10 sólido:líquido, a base de massa) em frascos de polietileno e suavemente agitados. No oitavo dia, período em que ocorre o equilíbrio (Ugolini et al., 1996), recolheu-se uma alíquota para posterior determinação de Ca e Mg por absorção atômica, e K e Na por fotometria de emissão. Similar procedimento para a determinação da acidez trocável (Al+H) pela imersão dos fragmentos de rocha em solução extratora KCl 0,4 mol L⁻¹ e titulação com NaOH 0,05 mol L⁻¹ na presença de fenolftaleína.

3.5.3. Análise mineralógica qualitativa

O tratamento foi análogo àquele aplicado para silte e areia; os cascalhos foram primeiramente fragmentados em cilindro de aço com haste e posteriormente moídos em moinho de porcelana. O material fino foi espalhado até a cobertura total da superfície aderente da fita dupla face, colada sobre lamínula de vidro.

3.6 Análise Estatística

A partir dos resultados obtidos para a caracterização das amostras de terra fina e cascalhos, foram elaboradas correlações para a seleção das variáveis mais significativas para o estudo e análise de regressão múltipla, de modo a verificar quais os atributos que mais se correlacionaram com a CTC, CTA e pH de abrasão dos solos e das frações estudadas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análises químicas

4.1.1 Análises químicas de rotina

Observou-se grande heterogeneidade na fertilidade dos solos (Tabela 5). Isso era esperado em função dos diferentes materiais de origem. Todos os LATOSSOLOS, por serem muito intemperizados, apresentaram CTCs_e inferiores a 15 mmol_c kg⁻¹ de argila, atendendo, simultaneamente, aos critérios para seu enquadramento dentro da ordem e a uma das exigências para apresentar caráter ácrico (Embrapa, 1999). De maneira geral, os teores de K, Ca e Mg decresceram em subsuperfície. Com exceção do horizonte B do LAW-2 e do horizonte A do LVwf, que apresentaram teores médio e alto, respectivamente, de acordo com critérios estabelecidos por Raij et al. (1996), talvez por serem intensivamente cultivados, os LATOSSOLOS mostraram-se pobres em potássio. Notou-se deficiência de Ca e Mg, com exceção do LVwf, que apresentou diferença entre os teores em superfície (alto) e subsuperfície (médio), provavelmente pela prática regular de calagem. Os LATOSSOLOS ácricos do município de Uberlândia suportam vegetação nativa de Cerrado; nestes solos observou-se estreita relação entre os baixos valores de pH em CaCl₂ e a baixíssima saturação por bases. Os níveis de matéria orgânica foram médios desde a superfície até ao primeiro metro. Este atributo certamente ainda não sofreu as transformações desencadeadas por sistemas de manejo agrícola e permanece em equilíbrio no sistema.

Tabela 5. Resultados das análises químicas de rotina dos horizontes superficiais e subsuperficiais dos solos.

Amostra	Horizonte Prof.	pH		M.O. g kg ⁻¹	P mg kg ⁻¹	K	Ca	Mg	Al	H+Al mmol. kg ⁻¹	SB	CTC _e	CTC _{7,0}	V	m
		H ₂ O	CaCl ₂												
		----- % -----													
LAW-1	0,0 - 0,2	4,5	4,0	27	5	1,0	3	2	6	59	6,0	12,0	65,0	9	50
	0,8 - 1,2	4,8	4,8	12	3	0,4	3	1	1	24	4,4	5,4	28,4	15	19
LVAw	0,0 - 0,2	4,3	3,7	24	9	0,7	1	1	8	58	2,7	10,7	60,7	4	75
	0,8 - 1,2	4,8	4,9	9	4	0,2	2	2	0	18	4,2	4,2	22,2	19	0
LVw	0,0 - 0,2	4,5	4,1	34	6	0,9	3	2	8	66	5,9	13,9	71,9	8	58
	0,8 - 1,2	4,8	4,7	19	4	0,8	1	1	1	35	2,8	3,8	37,8	7	26
LAW-2	0,0 - 0,2	4,6	*	28	*	1,4	3	3	6	36	7,4	13,4	43,4	17	45
	1,0 - 1,3	5,1	*	10	*	1,9	0	1	0	11	2,9	2,9	13,9	21	0
LVwf	0,0 - 0,2	6,4	*	34	*	5,8	40	17	0	30	62,8	62,8	92,8	68	0
	1,0 - 1,5	5,3	*	9	*	0,2	4	4	0	14	8,2	8,2	22,2	37	0
NVef	0,0 - 0,2	5,7	*	44	*	3,6	74	28	2	59	105,6	107,6	164,6	63	2
	0,7 - 0,9	6,0	*	12	*	0,6	38	15	0	27	53,6	53,6	80,6	67	0
RQo	0,0 - 0,15	5,0	4,3	5	4	0,1	1	1	4	43	2,1	6,1	45,1	5	66
	0,4 - 0,8	4,3	4,1	5	5	0,1	1	1	4	25	2,1	6,1	27,1	8	66
RLe	0,0 - 0,05	5,5	5,4	54	122	5,2	97	22	0	44	124,2	124,2	168,2	74	0
	0,05 - 0,15	5,6	5,4	36	33	3,1	55	10	0	53	68,1	68,1	121,1	56	0
CXbd-1	0,0 - 0,2	4,2	3,8	13	11	2,3	3	1	16	72	6,3	22,3	78,3	8	72
	0,4 - 0,8	4,5	4,3	26	3	0,6	1	1	10	38	2,6	12,6	40,6	6	79
CXbd-2	0,0 - 0,2	4,7	4,3	5	5	1,2	4	1	4	40	6,2	10,2	46,2	13	39
	0,6 - 0,8	4,7	4,2	5	3	0,5	1	1	7	30	2,5	9,5	32,5	8	74
FXd	0,0 - 0,2	4,4	3,8	8	7	0,9	2	1	12	72	3,9	15,9	75,9	5	75
	0,6 - 0,8	4,4	4,1	15	3	0,1	1	1	7	47	2,1	9,1	49,1	4	77
PVAd	0,0 - 0,3	5,4	5,4	5	9	0,7	4	2	2	25	6,7	8,7	31,7	21	23
	0,3 - 0,8	5,3	5,2	5	3	0,1	2	1	1	17	3,1	4,1	20,1	15	24
	0,8 - 1,2	4,2	4,0	5	4	2,2	4	2	27	57	8,2	35,2	65,2	13	77

CTC_e = CTC efetiva; CTC_{7,0} = CTC total; * não analisados; **CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹.

O NVef, mesmo sendo muito intemperizado, possui atributos químicos satisfatórios em termos de fertilidade, não somente pelos níveis de bases trocáveis serem adequados dentro das condições do Estado de São Paulo (Raij et al., 1996), mas também por estes elementos estarem predominando no complexo de troca, garantindo a propriedade eutrófica para ambos os horizontes. Níveis baixos de matéria orgânica, bem abaixo de 15 g kg^{-1} , teor apontado por Raij et al. (1996) para solos arenosos, certamente não são capazes de garantir fertilidade adequada ao RQo e ao PVAd. A macroporosidade excessiva destes solos, consequência da textura arenosa, acelera o processo de oxidação da matéria orgânica (Stevenson, 1994). Com isso, a capacidade de troca de cátions destes solos torna-se pouco operante, mesmo porque seus componentes minerais, que tiveram sua origem do arenito, não exibem esta propriedade com grande expressão.

O teor de matéria orgânica no PVAd é baixo e constante na camada 0-1,2 m, mas a quantidade de bases trocáveis é heterogênea, com aumento no horizonte Bt, provavelmente por se tratar de um horizonte iluvial em que a quantidade de argila é maior. O horizonte E (0,3 – 0,8 m) é muito pobre em bases, a exemplo dos horizontes A e C do RQo, e por isso são limitantes ao cultivo, principalmente de culturas anuais que exploram as camadas mais superficiais.

Os solos pedregosos, CXbd-1, CXbd-2 e FXd, apresentaram pH em água menor que 5, talvez por não serem cultivados em função de suas limitações físicas. Os CAMBISSOLOS apresentam baixos pHs em função do material de origem, que por serem de natureza ácida, não suprem estes solos de bases trocáveis, mesmo estando em estágio menos avançado de intemperização. Especialmente no CXbd-2, os teores de matéria orgânica de seus horizontes são extremamente baixos, similares aos do RQo e do PVAd, podendo, então, estar associados com a textura. Na camada 0 – 0,8 m, os teores de Ca, Mg e K são baixos (Raij et al., 1996).

Analogamente, o FXd é um solo com baixo potencial nutricional e de uso restrito, em virtude de suas limitações de ordem física, além de problemas de toxidez por alumínio, elemento que predomina no complexo de troca. O RLe destaca-se entre os solos cascalhentos pelo seu alto potencial nutricional apesar de restrições ao seu uso agrícola, principalmente às operações mecanizadas. Os teores de Ca, Mg e K, bem como de P e matéria orgânica, estão bem acima daqueles considerados como altos por Raij et al. (1996).

4.1.2 Análises químicas complementares

A relação molecular entre os teores de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 (Tabela 6), resultantes do ataque sulfúrico, dá origem aos índices k_i e k_r que, de acordo com Resende & Santana (1988), auxiliam no enquadramento dos solos em diferentes classes: caulinítico não sesquioxídico : $k_i > 0,75$ e $k_r > 0,75$; gibsítico sesquioxídico : $k_i \leq 0,75$ e $k_r \leq 0,75$; caulinítico sesquioxídico : $k_i > 0,75$ e $k_r \leq 0,75$. Pela composição qualitativa que discrimina cada classe, esta classificação é mais apropriada para solos muito intemperizados, como propuseram Resende & Santana (1988). Sendo assim, a análise dos resultados dos horizontes diagnósticos de subsuperfície permite classificar os LATOSSOLOS como cauliníticos sesquioxídicos, exceção feita ao LVwf, classificado como gibsítico sesquioxídico. O NVef, por apresentar maiores índices k_i e k_r , foi classificado como caulinítico não sesquioxídico.

O critério empregado pela Embrapa (1999) é menos abrangente e considera apenas o índice k_r , embora derivado de Resende & Santana (1988). Os solos são agrupados em: caulinítico : $k_r > 0,75$ ou oxídico : $k_r \leq 0,75$. Desta forma, todos os demais solos são considerados cauliníticos, exceto o FXd que, a exemplo dos solos anteriormente classificados, é oxídico.

Tabela 6. Resultados das análises químicas complementares dos horizontes superficiais e subsuperficiais dos solos.

Amostra	Horizonte Profundidade m	pH		Δ pH	Teores Totais							Fe _d	Fe _o	ki	kr
		H ₂ O			KCl*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO					
		H ₂ O	KCl*												
g kg ⁻¹															
LAW-1	0,0 - 0,2	4,5	4,2	-0,3	169,0	320,7	59,7	10,7	0,1	31,2	1,2	0,90	0,80		
	0,8 - 1,2	4,8	5,3	+0,5	171,0	348,7	61,8	12,7	0,1	41,5	1,0	0,83	0,75		
LVAw	0,0 - 0,2	4,3	3,9	-0,4	49,0	104,0	40,1	8,7	0,1	30,8	2,3	0,80	0,64		
	0,8 - 1,2	4,8	5,8	+1,0	62,0	137,7	52,5	9,1	0,2	31,0	1,1	0,77	0,62		
LVw	0,0 - 0,2	4,5	4,2	-0,3	147,0	304,4	95,3	11,5	0,2	46,1	1,6	0,82	0,68		
	0,8 - 1,2	4,8	5,1	+0,3	152,0	337,5	108,3	12,4	0,1	59,0	3,0	0,77	0,64		
LAW-2	0,0 - 0,2	4,6	4,1	-0,5	52,0	113,0	59,0	27,0	-	44,0	1,2	0,78	0,59		
	1,0 - 1,3	5,1	5,7	+0,6	80,0	172,0	134,0	40,0	-	72,0	1,7	0,79	0,52		
LVwf	0,0 - 0,2	6,4	5,5	-0,9	112,0	248,0	321,0	108,0	-	131,0	10,7	0,77	0,42		
	1,0 - 1,5	5,3	5,6	+0,3	114,0	257,0	338,0	106,0	-	158,0	11,4	0,75	0,41		
NVef	0,0 - 0,2	5,7	4,8	-0,9	153,0	183,0	298,0	77,0	-	139,0	10,6	1,42	0,70		
	0,7 - 0,9	6,0	5,3	-0,7	227,0	237,0	273,0	71,0	-	138,0	11,2	1,62	0,94		
RQo	0,0 - 0,15	5,0	4,3	-0,7	12,0	20,4	5,7	2,9	0,1	7,5	0,9	1,00	0,85		
	0,4 - 0,8	4,3	4,2	-0,1	30,6	31,6	8,4	2,0	0,1	11,6	0,4	1,65	1,41		
RLe	0,0 - 0,05	5,5	5,0	-0,5	135,0	59,7	47,8	3,9	1,9	25,3	3,9	3,84	2,54		
	0,05 - 0,15	5,6	4,9	-0,7	118,0	65,3	51,3	4,2	2,0	26,1	3,5	3,07	2,04		
CXbd-1	0,0 - 0,2	4,2	3,9	-0,3	112,0	129,5	73,6	9,6	0,3	34,6	1,5	1,47	1,08		
	0,4 - 0,8	4,5	4,0	-0,5	161,0	171,8	87,9	10,4	0,3	41,0	1,7	1,59	1,20		
CXbd-2	0,0 - 0,2	4,7	4,1	-0,6	86,0	93,3	85,4	12,4	1,1	40,8	1,3	1,57	0,99		
	0,6 - 0,8	4,7	4,2	-0,5	172,0	178,5	114,5	11,0	1,0	48,9	5,8	1,64	1,16		
FXd	0,0 - 0,2	4,4	3,9	-0,5	102,0	152,0	182,0	6,8	0,1	114,8	0,9	1,14	0,65		
	0,6 - 0,8	4,4	3,5	-0,9	118,0	226,9	148,0	7,7	0,1	77,5	0,3	0,88	0,62		
PVAd	0,0 - 0,3	5,4	4,6	-0,8	19,0	9,7	2,0	1,8	0,2	22,8	0,4	3,33	2,94		
	0,3 - 0,8	5,3	4,6	-0,7	13,0	5,1	3,2	1,9	0,1	18,9	0,3	4,33	3,09		
	0,8 - 1,2	4,2	3,8	-0,4	81,0	68,8	17,8	3,2	0,1	64,6	0,9	2,00	1,72		

*pH em KCl 1 mol L⁻¹; Fe_d = Fe extraível em solução ditionito-citrato-bicarbonato; Fe_o = ferro extraível em solução ácida de oxalato de amônio.

Os índices k_i e k_r não constituem referencial consistente quanto à composição qualitativa, embora mostrem a proporção global dos principais elementos que constituem os minerais secundários da terra fina (Oliveira et al., 1992).

Os elementos Fe, Al, Mn e Ti são gradativamente liberados dos minerais primários, assim como o Si e as bases Ca, Mg, K e Na. Os primeiros são pouco solúveis e tendem a formar óxidos e hidróxidos, enquanto que processos contínuos de perda envolvem os demais. Infere-se, portanto, que o material de origem é decisivo na concentração destes elementos. Os elevados teores de Fe e Al totais no NVef, LVwf e, em menor expressão, no LAw-2, eram esperados e corroboram Alleoni (1992) e Alleoni & Camargo (1994ab). A menor presença de sílica no basalto é compensada pelos teores de ferro e alumínio que permanecem no solo sob formas estáveis. Resultados do FXd surpreendem, pois não houve associação de seus teores totais de Fe e Al com o material parental. Pode haver óxidos de ferro na composição do siltito quando eles atuam como material cimentante, mas em baixas concentrações, como as determinadas no RLe. Uma possível explicação é a posição do FXd no relevo. Apesar de sua baixa solubilidade na forma de óxidos, o Fe pode reduzir-se e solubilizar-se, acompanhando o fluxo hídrico. Assim, cotas mais baixas do relevo tendem a acumular Fe com formação de bancadas lateríticas, plintita ou, após diversos ciclos de umedecimento/secamento, concreções ferruginosas (Daniels, 1982), como é o caso do FXd. Assim também se explicam os menores teores de Fe e Al no LAw-2. Sua posição normalmente coincide com cotas intermediárias do relevo e, neste caso específico, há condição de drenagem deficiente, que permite a redução e exportação do Fe declive abaixo (Oliveira & Prado, 1991). Isso ainda responde pela matiz mais amarelada do que 4YR do LAw-2. Em condições de estagnação ou acúmulo temporário de água, a hematita pode se hidratar e formar goetita, que confere coloração mais amarelada aos solos.

Os dois solos originados de sedimentos inconsolidados apresentaram teores discrepantes de ferro total. O LAw-1 está posicionado em uma área de subsidência, onde o acúmulo de água é constante. Dessa forma, o Fe encontra condições para redução e conseqüente solubilização, o que explica seu menor teor em relação ao LVw. Os teores de óxidos de alumínio total são altos e podem estar vinculados à matriz muito argilosa composta por aluminossilicatos.

Os óxidos de ferro que atuam como agentes cimentantes do arenito do grupo Bauru podem ter contribuído para o maior teor de Fe total do LVAw, quando comparado aos do RQo e PVAd, que por sua vez são oriundos de arenito cimentado por argila.

Para os CAMBISSOLOS, eram esperados índices de intemperismo mais elevados, principalmente pela elevada quantidade de material grosseiro, que sofreu muito intemperismo físico mas, aparentemente, com pouca alteração química e mineralógica. No entanto, os índices k_i destes solos foram menores que 2,0, que denotam a presença de caulinita. Somente o RLe dá indicativos da presença de argilominerais de grade 2:1.

4.2. Análises físicas

Em virtude das diferenças texturais encontradas nas 25 amostras (Tabela 7), houve dificuldade na obtenção de volumes suficientes de cada fração granulométrica. A relação empregada entre solo:solução dispersante (hexametáfosfato de sódio + hidróxido de sódio) foi de 1:5, ou seja, 50 g de solo para 250 mL de solução. Para solos de textura muito arenosa, como RQo e PVAd, e para solos de textura média, LVAw e CXbd-2, foram necessárias seis a sete dispersões. utilizaram-se, portanto, em torno de 300 a 400 g de amostra para a obtenção das frações argila e silte. A situação foi inversa para solos de textura argilosa a muito argilosa, em que foi necessário a dispersão de 400 a 500 g de

Tabela 7. Resultados da análise física dos horizontes superficiais e subsuperficiais dos solos estudados.

Amostra	Horizonte Profundidade	Areia				Silte		Argila		Floculação ----- % -----	Classe de Textura
		MG	G	M	F	MF	Total	Total	H ₂ O		
----- g kg ⁻¹ -----											
----- % -----											
LAW-1	0,0 - 0,2 0,8 - 1,2	3,6 4,4	25,0 23,6	71,3 59,1	58,5 48,1	15,0 15,2	173,4 150,4	40,4 40,2	786,2 809,4	100 -	muito arg. muito arg.
LVAw	0,0 - 0,2 0,8 - 1,2	4,6 5,8	25,6 29,4	145,9 136,1	346,7 313,9	128,3 127,9	651,1 613,1	40,2 60,1	308,7 326,8	60 20	média-arg. média-arg.
LVw	0,0 - 0,2 0,8 - 1,2	3,4 1,2	25,0 18,7	55,7 54,3	46,0 42,2	15,6 21,0	145,7 137,4	80,4 62,3	773,9 800,3	20 20	muito arg. muito arg.
LAW-2	0,0 - 0,2 1,0 - 1,3	10,8 16,1	73,2 44,4	278,9 182,5	266,5 230,0	34,5 70,7	663,9 543,7	31,2 64,6	304,9 391,7	60 -	média-arg argilosa
LVwf	0,0 - 0,2 1,0 - 1,5	1,8 3,4	6,4 7,2	14,9 21,0	36,2 61,2	94,7 106,2	154,0 199,0	132,1 127,5	713,9 673,5	200 -	muito arg. muito arg.
NVef	0,0 - 0,2 0,7 - 0,9	8,9 2,8	7,3 2,6	17,8 9,3	39,8 22,6	39,2 26,2	113,0 63,5	211,2 125,8	675,8 810,7	80 -	muito arg. muito arg.
RQo	0,0 - 0,15 0,4 - 0,8	7,2 4,0	30,4 22,2	417,2 387,5	384,4 406,8	54,4 55,6	893,6 876,1	21,8 25,8	84,6 98,1	- -	arenosa arenosa
RLe	0,0 - 0,05 0,05 - 0,15	25,4 33,8	29,0 32,0	26,0 24,7	34,8 22,4	41,6 21,6	156,8 134,5	321,6 332,1	521,6 533,4	250 270	argilosa argilosa
CXbd-1	0,0 - 0,2 0,4 - 0,8	28,4 33,0	22,2 14,4	27,4 11,0	36,0 13,4	70,9 86,1	184,9 157,9	317,2 321,6	497,9 520,5	280 -	argilosa argilosa
CXbd-2	0,0 - 0,2 0,6 - 0,8	124,6 39,2	90,6 38,2	87,3 36,1	88,2 81,0	50,6 24,6	441,3 219,1	320,6 460,5	238,1 320,4	100 -	média-ar. média-arg.
FXd	0,0 - 0,2 0,6 - 0,8	71,4 89,4	37,2 25,4	119,4 76,0	280,1 268,9	37,0 72,0	545,1 531,7	40,0 37,0	414,9 434,3	160 240	argilosa argilosa
PVAd	0,0 - 0,3 0,3 - 0,8 0,8 - 1,2	0,6 0,6 0,2	6,2 6,4 5,0	121,8 131,8 103,6	585,7 608,7 443,8	173,2 167,2 143,5	887,5 914,7 696,1	22,4 23,6 40,5	90,1 61,7 263,4	- - 180	arenosa arenosa média-arg.

MG = muito grossa; G = grossa; M = média; F = fina; MF = muito fina.

solo para a obtenção de um volume de areia que permitisse a determinação do pH de abrasão e da capacidade de troca iônica.

A homogeneidade na distribuição das partículas ao longo dos perfis dos LATOSSOLOS foi constante. Partículas de areia de dimensões entre fina e média dominam a textura do RQo e do PVAd, sendo que para este último, o gradiente textural entre os horizontes E e Bt foi evidente, pois o conteúdo de argila aumentou quatro vezes, permitindo classificá-lo como abrupício no quarto nível categórico (Embrapa, 1999). O silte predomina nos solos cascalhentos (RLe, CXbd-1 e CXbd-2), exceto no FXd, mas todos apresentam razoável contribuição das partículas mais grossas de areia, quando comparados aos demais solos.

A dispersão e floculação de colóides são importantes processos que ocorrem como consequência das propriedades elétricas e relacionam-se com a superfície específica e com as cargas elétricas dos colóides (Bohn et al., 1979), apesar de não terem sido obtidas correlações com os principais atributos que governam a atividade elétrica em solos intemperizados, como o pH e o conteúdo de matéria orgânica. Há relatos de maior dispersão de argila em superfície de solos com carga elétrica variável, associada aos conteúdos de matéria orgânica, que constitui uma das principais fontes de cargas negativas do solo (Raij & Peech, 1972). Além disso, há evidências de dispersão da caulinita, devido à ação de ânions orgânicos produzidos pela decomposição da matéria orgânica (Oades, 1984).

4.3 Análise mineralógica qualitativa

4.3.1 Argila

Nas figuras 3 a 14 são apresentados os difratogramas de raios-X da fração argila deferrificada dos horizontes subsuperficiais dos solos, saturadas com K e

Figura 3 – Difratoograma de raios-X da fração argila deferrificada do horizonte subsuperficial do LAW-1 (K = caulinita; Gb = gibbsita).

Figura 4 – Difratoograma de raios-X da fração argila deferrificada do horizonte subsuperficial do LVAw (K = caulinita; Gb = gibbsita).

Figura 5 – Difratoograma de raios-X da fração argila deferrificada do horizonte subsuperficial do LVw (K = caulinita; Gb = gibbsita).

Figura 6 – Difratoograma de raios-X da fração argila deferrificada do horizonte subsuperficial do LAW-2 (K = caulinita; Gb = gibbsita; An = anatásio).

Figura 7 – Difratoograma de raios-X da fração argila deferrificada do horizonte subsuperficial do LVwf (K = caulinita; Gb = gibbsita).

Figura 8 – Difratoograma de raios-X da fração argila deferrificada do horizonte subsuperficial do NVef (K = caulinita; Gb = gibbsita).

Figura 9 – Difratoograma de raios-X da fração argila deferrificada do horizonte subsuperficial do RQo (K = caulinita; Cl/Vm = clorita-vermiculita).

Figura 10 – Difratoograma de raios-X da fração argila deferrificada do horizonte subsuperficial do RLe (K = caulinita; M = illita).

Figura 11 – Difratoograma de raios-X da fração argila deferrificada do horizonte subsuperficial do CXbd-1 (K = caulinita; Gb = gibbsita; M = ilita).

Figura 12 – Difratoograma de raios-X da fração argila deferrificada do horizonte subsuperficial do CXbd-2 (K = caulinita; Gb = gibbsita; M = mica).

Figura 13 – Difratoograma de raios-X da fração argila deferrificada do horizonte subsuperficial do FXd (K = caulinita; Gb = gibbsita; M = mica).

Figura 14 – Difratoograma de raios-X da fração argila deferrificada do horizonte subsuperficial do PVAd (K = caulinita; M = mica).

Mg e analisadas em condições naturais (a 25°C). Em todos os LATOSSOLOS e no NVec a caulinita e a gibbsita foram os minerais dominantes. Tal composição mineralógica está de acordo com solos muito intemperizados. O LAw-1 e o LAw-2 apresentaram ainda picos de anatásio, óxido de titânio extremamente resistente ao intemperismo e aos tratamentos de deferrificação. O RQo apresentou, além da caulinita, picos de mineral interestratificado do tipo clorita/vermiculita.

A caulinita foi mineral comum entre os demais solos, mas não o dominante. O RLe apresentou mica e mica interestratificada para ilita como principais minerais. Mica, gibbsita e caulinita foram os minerais componentes da fração argila dos CAMBISSOLOS, sendo que o CXbd-2 apresentou também vermiculita. A mineralogia do FXd, a exemplo dos LATOSSOLOS, foi dominada por caulinita e gibbsita, com picos de mica. O PVAd apresentou argilas micáceas e cauliníticas.

4.3.2 Areia e silte

As análises mineralógicas das frações silte e areia dos solos podem ser vistas nas figuras 15 a 26.

O predomínio de quartzo e feldspatos nas frações mais grossas do solo é amplamente citado pela literatura. Depois do quartzo, feldspatos são os minerais primários mais comuns no solo, presentes na fração areia e silte. Em oxissolos podem estar ausentes ou somente em quantidades traço (Huang, 1989). Entretanto, todos os LATOSSOLOS, especialmente os derivados de basalto, apresentaram feldspatos na constituição mineralógica do silte e da areia. Feldspatos potássicos são mais resistentes ao intemperismo do que os plagioclásios. A frequência e ocorrência de diferentes plagioclásios no solo varia grandemente, primeiramente devido a grande estabilidade dos membros sódicos, como a albita e o oligoclásio, em relação aos cálcicos, como a anortita.

Figura 15 – Difratomogramas de raios-X das frações areia (a) e silte (b) deferrificadas do horizonte subsuperficial do LAw-1 (Qz = quartzo; F = feldspato)

Figura 16 – Difratogramas de raios-X das frações areia (a) e silte (b) deferriificadas do horizonte subsuperficial do LVAw (Qz = quartzo; F = feldspato)

Figura 17 – Difratogramas de raios-X das frações areia (a) e silte (b) deferriificadas do horizonte subsuperficial do LVw (Qz = quartzo; F = feldspato)

Figura 18 – Difratoigramas de raios-X das frações areia (a) e silte (b) deferriçadas do horizonte subsuperficial do LAW-2 (Qz = quartzo; F = feldspato; P = pirofilita)

Figura 19 – Difratoigramas de raios-X das frações areia (a) e silte (b) deferrificadas do horizonte subsuperficial do LVwf (Qz = quartzo; F = feldspato; M = mica; G = gibbsita).

Figura 21 – Difrátogramas de raios-X das frações areia (a) e silte (b) deferriçadas do horizonte subsuperficial do RQo (Qz = quartzo; F = feldspato; K = caulinita).

Figura 22– Difratomogramas de raios-X das frações areia (a) e silte (b) deferrificadas do horizonte subsuperficial do RLe (Qz = quartzo; F = feldspato; M = mica)

Figura 23 – Difractogramas de raios-X das frações areia (a) e silte (b) deferrificadas do horizonte subsuperficial do CXbd-1 (Qz = quartzo; F = feldspato; M = mica)

Figura 24 – Difratoigramas de raios-X das frações areia (a) e silte (b) deferrificadas do horizonte subsuperficial do CXbd-2 (Qz = quartzo; F = feldspato; M = mica)

Figura 26 – Difratomogramas de raios-X das frações areia (a) e silte (b) deferriçadas do horizonte subsuperficial do PVAd (Qz = quartzo; F = feldspato).

Esmectitas podem ser produtos de feldspatos em Inceptssols. Caulinita foi descrita como o produto imediato do intemperismo do plagioclásio em Alfissolos desenvolvidos de rochas básicas (Huang, 1989).

Na fração silte de algumas amostras foram detectadas gibbsita e caulinita que possivelmente não tenham sofrido dispersão e mantiveram-se como agentes cimentantes. O LVwf e o NVef apresentaram mica em sua fração silte, mas não na fração areia. O quartzo esteve ausente da fração silte destes solos, ocorrendo o predomínio de feldspatos (oligoclásio, plagioclásio e ortoclásio). A mineralogia do RQo é semelhante para as frações silte e areia, nas quais predominam quartzo e oligoclásio. A fração areia do RLe é dominada por mica e quartzo, aparecendo ainda feldspatos na fração silte. Micas também aparecem nas frações areia e silte do CXbd-2 e silte do CXbd-1 e FXd. Oligoclásio e quartzo são os únicos componentes minerais do silte e da areia do PVAd.

Evidências da presença de biotita em areia e silte de muitos Ultissols e Inceptissols foram observadas por Fanning et al. (1989). A estabilidade deste mineral pode ser afetada pelos recobrimentos de óxidos de ferro. Vermiculita é descrita como o primeiro produto de alteração da biotita em ambientes próximos à superfície. Outros filossilicatos 2:1 e caulinita também são subprodutos de biotita. Muscovita é predominante em rochas ígneas, gnaisses e xistos e componente de muitos arenitos.

4.4 Correlação entre CTC_c calculada e determinada

A determinação da CTC pode ser feita por diversos métodos com soluções tamponadas ou não, empregando cátions índices. Estudos comparativos foram conduzidos por diversos autores (Raij, 1966; Gillman, 1979; 1986). Discrepâncias entre a CTC determinada pelos métodos compulsivos (Gillman, 1979) e pelo

somatório de cátions trocáveis, incluindo Al e H (CTC efetiva) são também descritas na literatura.

Estas diferenças foram encontradas em solos que variam consideravelmente nas propriedades e gênese, sugerindo que muitos processos podem estar envolvidos. Dessa forma, esperavam-se resultados discrepantes para os solos estudados, o que não foi confirmado frente ao alto coeficiente de determinação obtido (Figura 27).

Figura 27. Correlação entre diferentes métodos de determinação da CTC_e.

Ranst et al. (1998) obtiveram valores similares ao determinarem a CTC em solução não tamponada e em solução de NH₄OAc a pH 7,0, apesar de o último alterar o pH e a força iônica da solução. A manutenção do pH da solução extratora em torno de 5 pode ter evitado a dissolução do Al e, conseqüentemente, uma superestimativa da CTC efetiva. Nestes valores de pH, os cátions básicos dominam o complexo de troca, e o Al está na sua forma trocável. O impacto das

soluções que elevam o pH e alteram a força iônica da solução é relevante em solos com grandes quantidades de colóides com carga elétrica variável.

4.5 pH de abrasão

As amostras de areia fina + areia média dos solos, cujo material de origem é arenito, apresentaram baixos valores de pH de abrasão que podem ser atribuídos ao quartzo, que predomina na fração areia e possui pH de abrasão em torno de 6,0 (Olier, 1969). Por serem originados de rocha básica, o LAw-2, LVwf e NVef possuem alto pH de abrasão. Presume-se que isso seja decorrência do acúmulo de cátions em suas frações grosseiras, principalmente nos feldspatos, minerais que, de acordo com a análise mineralógica, predominam juntamente com o quartzo, por serem mais estáveis

A cobertura detrito-latossólica que originou o LAw-1 e o LVw dá indicativos de grande heterogeneidade na sua composição, evidenciada pelos distintos valores de pH de abrasão do LAw-1 e LVw. Embora datado do Terciário/Quaternário, o sedimento possui matriz argilosa anteriormente intemperizada, sendo que a fração grosseira, em estágio menos avançado de intemperismo, pode responder pela heterogeneidade dos valores de pH de abrasão. A composição mineralógica da fração areia total de ambos os solos é idêntica. Provavelmente, os feldspatos podem ter se acumulado na fração areia média+fina do LAw-1, conferindo-lhe maior pH de abrasão. Por outro lado, o menor valor de pH de abrasão do LVw dá indicativos que o quartzo predomina na fração 0,100 – 0,500 mm.

Ferrari & Magaldi (1983) estudaram solos sedimentares e os agruparam de acordo com diferentes idades de formação, obtendo altas correlações entre pH de abrasão e pH do solo, que os levaram a estabelecer o índice DpH. Os valores de

pH de abrasão e o DpH dos solos estudados neste trabalho estão contidos na tabela 8.

Tabela 8. Valores de pH de abrasão e índice DpH calculado.

Material de origem	Solo	Profundidade	pH _{abrasão}	pH _{H2O}	DpH
		m			
arenito	LVAw	0,0 - 0,2	5,8	4,3	1,5
		0,8 - 1,2	5,9	4,8	1,1
	RQo	0,0 - 0,15	4,9	5,0	-0,1
		0,4 - 0,8	5,2	4,3	0,9
	PVAd	0,0 - 0,3	6,3	5,4	0,9
		0,3 - 0,8	5,5	5,3	0,2
		0,8 - 1,2	4,6	4,2	0,4
basalto	LAW-2	0,0 - 0,2	6,8	4,6	2,2
		1,0 - 1,3	7,7	5,1	2,6
	LVwf	0,0 - 0,2	9,8	6,4	3,4
		1,0 - 1,5	9,9	5,3	4,6
	NVef	0,0 - 0,2	9,1	5,7	3,4
		0,7 - 0,9	7,7	6,0	1,7
sedimentos inconsolidados	LAW-1	0,0 - 0,2	7,7	4,5	3,2
		0,8 - 1,2	8,1	4,8	3,3
	LVw	0,0 - 0,2	5,4	4,5	0,9
		0,8 - 1,2	5,5	4,8	0,7
Outros	RLe	0,0 - 0,05	9,5	5,5	4,0
		0,05 - 0,15	9,1	5,6	3,5
	CXbd-1	0,0 - 0,2	8,3	4,2	4,1
		0,4 - 0,8	7,4	4,5	2,9
	CXbd-2	0,0 - 0,2	10,1	4,7	5,4
		0,6 - 0,8	9,9	4,7	5,2
	FXd	0,0 - 0,2	6,8	4,4	2,4
		0,6 - 0,8	6,6	4,4	2,2

A diferença entre pH do solo, medido em água, e o pH de abrasão fornece estimativa do grau de intemperismo dos solos, considerando a forte relação existente entre os dois valores (Ferrari & Magaldi, 1983). Dessa forma, antes de empregar o índice DpH aos solos estudados, julgou-se pertinente estabelecer a relação entre o pH do solo e o pH de abrasão. Como o pH do solo é um atributo passível de modificações por atividade antrópica, consideraram-se os valores dos

horizontes subsuperficiais. Os coeficientes de correlação encontrados não indicaram boa relação entre pH de abrasão e pH do solo e, portanto, o índice DpH não se adequou aos solos estudados como índice de intemperização.

O horizonte câmbico, típico do CXbd-1 e CXbd-2, caracteriza-se por conter feldspatos, micas e outros minerais meteorizáveis. A possível existência desses minerais, face a quantidade de material grosseiro similar ao material de origem ao longo do perfil, pode ter influenciado os altos valores de pH de abrasão, principalmente para CXbd-2, cuja rocha de origem é rica em minerais micáceos. A análise mineralógica revelou a existência de feldspatos no CXbd-1 e minerais micáceos no CXbd-2. A aceleração da hidrólise pela moagem da fração areia pode ter liberado o íon potássio dos minerais micáceos, elevando o pH de abrasão do CXbd-2 próximo a 10. O mesmo raciocínio pode ser seguido para o alto pH de abrasão do CXbd-1, que possivelmente tenha liberado cátions (Ca, K ou Na) da estrutura de seus feldspatos ao sofrer moagem. Isso também se aplica ao perfil do RLe, cujo material grosseiro contém minerais micáceos em grande quantidade. Em resumo, todos os solos originados de arenito apresentaram pH de abrasão baixos, atribuídos ao predomínio do quartzo. Em contrapartida, os feldspatos dos solos originados de basalto e os minerais micáceos presentes nos CAMBISSOLOS e no NEOSSOLO LITÓLICO conferem à fração areia altos pHs de abrasão.

Macias & Chesworth (1992) encontraram correlação entre o pH de abrasão e o teor de argila em Entissols e Inceptssols. Tais correlações não foram encontradas neste trabalho.

4.6 Fração Cascalhenta

A quantificação da fração superior a 2 mm dos solos dá idéia de sua distribuição espacial e da limitação imposta por estes materiais ao emprego de

máquinas e equipamentos agrícolas (Tabela 9). Além disso, qualifica áreas em que a presença superficial e subsuperficial de materiais pedregosos interfere no uso das terras. Essa quantificação abrange as classes de pedregosidade, (Embrapa, 1999). Com exceção do NEOSSOLO LITÓLICO (RLe), cuja espessura até o contato lítico não excedeu 0,5 m, que se enquadra na fase de pedregosidade II, todos os demais foram classificados como solos fase pedregosa I, que contêm frações variando de 2 a 20 cm em todo o perfil e até a profundidade de 40 cm.

Tabela 9. Quantidade da fração maior que 2 mm nos solos cascalhentos.

Solo	Profundidade	Cascalho		Calhaus	Total (> 2mm)
		Fino	Grosso		
	----- m -----	----- g kg ⁻¹ -----			
RLe	0,0 – 0,05	157,8	87,2	33,2	278,2
	0,05 – 0,15	171,2	128,5	89,3	389,0
CXbd-1	0,0 – 0,2	205,1	328,3	242,7	776,2
	0,4 – 0,8	207,4	257,6	393,2	858,1
CXbd-2	0,0 – 0,2	275,1	92,5	58,9	426,5
	0,6 – 0,8	75,2	34,2	11,5	120,9
FXd	0,0 – 0,2	412,6	254,5	29,2	696,3
	0,6 – 0,8	412,2	255,1	39,6	706,9

A proporção de terra fina no CXbd-1 e FXd pode inviabilizar o estabelecimento de sistemas de produção agrícola, especialmente pelo impedimento físico que eles podem oferecer. Apesar de apresentar menor quantidade de cascalhos e calhaus, o RLe é um solo extremamente raso, cuja rocha de origem pode representar um sério impedimento físico à penetração radicular, tanto de plantas perenes quanto de anuais.

4.6.1 Análise mineralógica qualitativa

As figuras 28, 29, 30 e 31 contêm os difratogramas de raios-X da fração cascalhenta do horizontes superficiais dos solos. O quartzo esteve presente em todos os solos e foi o mineral predominante no CXbd-1. Minerais micáceos (muscovita) foram detectados no RLe e no CXbd-2, certamente herdados do material de origem. A constituição mineralógica das concreções do FXd permite presumir que o material possa ter se formado a partir do transporte de minerais como caulinita, feldspato, quartzo e óxidos de ferro, principalmente goetita, oriundos de cotas mais altas da paisagem.

4.6.2 Propriedades químicas

Os procedimentos analíticos que envolvem a quantificação das propriedades químicas dos componentes do solo não consideram a participação das frações superiores a 2 mm. Porém, quando sua participação no volume de solo é alta, a contribuição destas frações deve ser considerada.

O RLe, derivado de siltito, destacou-se pela CTC_e de suas frações maiores do que 2 mm que, somada à da terra fina, representou 31%, em superfície e 38% em subsuperfície (Tabela 10). Dessa forma, nos primeiros 0,15 m, a contribuição da fração com dimensões entre 2 a 20 mm foi, em média, 34,7% (Figura 32). Ao estudarem solos desenvolvidos sobre arenito e siltito em áreas florestadas próximo de Florença (Itália), Ugolini et al. (1996) notaram que fragmentos de siltito tinham altos valores de CTC, surpreendentemente mais altos que a terra fina. O alto valor de Mg trocável, cátion que mais contribuiu para a soma de bases do RLe, provavelmente decorreu da sua liberação de minerais do tipo 2:1 durante os processos de acidificação que acompanham o intemperismo. A

Figura 28 – Difratoograma de raios-X da fração cascalhenta do horizonte subsuperficial do RLe (Qz = quartzo; M = mica)

Figura 29 – Difratoograma de raios-X da fração cascalhenta do horizonte subsuperficial do CXbd-1 (Qz = quartzo)

Figura 30 – Difratoograma de raios-X da fração cascalhenta do horizonte subsuperficial do CXbd-2 (Qz = quartzo; M = mica; K = caulinita)

Figura 31 – Difratoograma de raios-X da fração cascalhenta do horizonte subsuperficial do FXd (Qz = quartzo; M = mica; Go = goetita; F = feldspato; K = caulinita)

Tabela 10. Propriedades químicas da fração cascalhenta.

Solo	Profundidade	pH _{H2O} [*]	pH _{abrasão}	Cátions trocáveis					CTCe
				Ca	Mg	K	Na	Al+H**	
----- mmol _c kg ⁻¹ -----									
Cascalho Fino									
RLe	0,0 – 0,05	8,63	9,31	0,99	27,50	3,31	5,61	0,80	38,20
	0,05 – 0,15	8,65	9,58	0,99	18,33	3,38	5,74	0,80	29,24
CXbd-1	0,0 – 0,20	7,70	6,79	0,03	0,83	0,77	0,43	0,50	2,56
	0,40 – 0,80	7,98	6,97	0,00	0,00	0,28	0,48	0,60	1,36
CXbd-2	0,0 – 0,20	8,52	7,97	0,01	0,00	0,62	1,04	0,50	2,16
	0,60 – 0,80	8,55	9,20	0,01	0,00	0,46	2,35	0,80	3,61
FXd	0,0 – 0,20	6,95	6,88	0,01	0,00	0,54	0,91	0,90	2,36
	0,60 – 0,80	8,45	8,40	0,02	0,00	0,44	2,22	0,90	3,57
Cascalho Grosso									
RLe	0,0 – 0,05	8,16	8,41	0,99	23,33	1,69	2,87	1,00	29,88
	0,05 – 0,15	8,32	9,35	1,06	19,17	2,46	4,17	0,90	27,76
CXbd-1	0,0 – 0,20	7,63	6,43	0,00	0,00	0,23	0,39	0,80	1,42
	0,40 – 0,80	8,00	6,50	0,00	0,00	0,21	0,35	0,50	1,05
CXbd-2	0,0 – 0,20	8,11	7,50	0,02	0,00	0,38	0,65	0,40	1,45
	0,60 – 0,80	8,60	8,73	0,00	0,00	0,54	2,74	1,10	4,38
FXd	0,0 – 0,20	6,38	6,79	0,01	0,00	0,51	0,87	0,90	2,29
	0,60 – 0,80	7,50	7,96	0,02	0,00	0,36	1,83	1,00	3,20

* pH em água medido após o equilíbrio alcançado em 21 dias; * * acidez trocável extraída em KCl 0,4 mol L⁻¹.

composição mineralógica dos fragmentos, principalmente os minerais micáceos, certamente contribuiu para a elevada CTC deste material.

Por meio de técnicas de microscopia eletrônica de varredura e confecção de lâminas delgadas, Martín-García et al. (1999) presumiram que, à medida que o processo de intemperização avança, a fábrica original do material de origem, que compõe os cascalhos, altera-se, aumentando a porosidade. Os autores detectaram o preenchimento do espaço poroso dos fragmentos de rocha por argila, óxidos de ferro e matéria orgânica, ou seja, partículas de natureza coloidal que podem influenciar na superestimativa da CTC_e.

Figura 32. CTC_e da fração cascalhenta em relação à CTC_e total do solo.

As condições genéticas de formação do siltito, principalmente os da Formação Corumbataí, conferem alta porosidade ao material, por se tratar de rocha sedimentar (Suguio, 1998). Além disso, o material cimentante dos grãos de quartzo certamente é matéria orgânica ou carbonatos, aliados à hematita, característicos do Grupo Passa Dois.

Desconsiderando o teor natural de C orgânico e N que os fragmentos de rochas do RLe possam ter, quantidades consideráveis são acumuladas nos

fragmentos de rocha durante o desenvolvimento do solo (Ugolini et al., 1996; Corti et al., 1997). Agnelli et al. (2000) atribuíram a presença de resíduos biológicos no ácido húmico dos fragmentos de rocha à ciclagem mais rápida de matéria orgânica dentro deste material, pois o ambiente no interior dos fragmentos pode ser favorável à transformação de materiais orgânicos em substâncias húmicas que, conseqüentemente, estarão envolvidas em processos químicos, incluindo aqueles relacionadas à atividade de superfície.

Os cascalhos finos e grossos dos CAMBISSOLOS foram pouco atuantes na CTC_e do solo (Figura 32), apresentando uma contribuição média de 10%. A baixa CTC_e do CXbd-1 pode estar vinculada ao seu material de origem. Inicialmente sedimentares, com pouca cimentação, os pelitos sofreram metamorfismo intenso, processo que não atuou para o enriquecimento mineral do material. Já o CXbd-2, originado de micaxisto, possui minerais micáceos, que somente desempenham função de superfície em estádios mais avançados de intemperização. Nestas condições, o K⁺ que permeia as lâminas do mineral não é liberado e, com isso, a carga gerada da substituição de Si⁺⁴ por Al⁺³ continua neutralizada (Porta et al., 1999). Outra possível explicação para a CTC baixa dos fragmentos de rocha é a formação de minerais ricos em Al, típicos da região tropical, atuando no bloqueio dos sítios de troca (Ugolini et al., 1996). Mesmo não apresentando elevada CTC, a goetita e a caulinita presentes na composição das concreções do FXd podem estar contribuindo com sua superfície para a CTC dos cascalhos, que respondem, em média, por 60% da CTC total do solo.

A estabilização do pH, como previsto por Matín-García et al. (1999), se deu após vinte dias de imersão em água (Figura 33). Martín-García et al. (1999), estudando as propriedades dos cascalhos originados de quartzitos e micaxistos, verificaram que a acidificação foi maior nos cascalhos finos do que nos grossos, com aumento das camadas mais profundas para a superficiais.

Figura 33. Variação do pH dos cascalhos ao longo do tempo.

Com exceção dos cascalhos grossos do FXd, todos os materiais, independentemente do material de origem, elevaram o pH da solução a partir da segunda semana, até a estabilização em 28 dias.

4.7 Terra fina

4.7.1 Correlações entre CTC_e e alguns atributos dos solos

A análise de regressão múltipla contemplou, conjuntamente, variáveis que foram significativas (15%) quanto ao coeficiente de correlação (r) com a CTC do solo (Apêndice A1). O número de amostras foi relativamente pequeno para que extrapolações possam ser feitas, sendo prudente reservar qualquer inferência ao conjunto de solos empregado neste estudo.

A matéria orgânica, juntamente com a CTC das frações mais grossas, especialmente silte e grande parte das subfrações de areia, apresentaram menor dispersão dos resultados e coeficientes de correlação com alto nível de significância (0,1%) (Apêndice A1), gerando a seguinte equação ($R^2 = 0,85$):

$$CTC_{SOLO} = -2,20 + 85,48 CTC_{AREIA \text{ MUITO FINA}} + 0,70 \text{ Matéria orgânica}$$

A CTC do solo não apresentou correlação significativa com a CTC da argila, embora se encontre na literatura que a argila, em função de sua alta superfície específica, é responsável por grande porção da CTC do solo. A maioria dos solos possui textura argilosa a muito argilosa (Tabela 7) e, mesmo assim, a CTC não foi elevada, principalmente para os LATOSSOLOS e CAMBISSOLOS. Tal fato pode estar condicionado à reatividade destas partículas. Óxidos de ferro e alumínio, colóides com grande representatividade nos solos intemperizados dos

trópicos, são incluídos na fração argila, mas não são argilominerais atuantes na CTC (Tessens & Shamshuddin, 1982; Churchman, 2000; Goldberg et al., 2000).

A influência dos óxidos de ferro e matéria orgânica ficou evidente pela comparação dos resultados da CTC do solo e da CTC mineral, composta pela soma da CTC de cada fração por massa de terra fina (Tabela 11). Referências bibliográficas são contraditórias a respeito da CTC dos óxidos de ferro. Vários autores, mencionados por Raij (1967) destacaram a atuação dos óxidos de Fe e Al na fração coloidal do solo por apresentarem CTC da ordem de $40 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$, apesar de admitirem ausência desta propriedade em pHs próximos da neutralidade.

Fieldes et al. (1952) atribuíram a alta CTC de alguns solos lateríticos ao elevado teor de óxidos hidratados amorfos de ferro, alumínio e titânio. Entretanto, posições de troca da caulinita, mineral de argila de grande expressividade em solos tropicais, podem ter suas cargas negativas bloqueadas por colóides oxídicos. Desta forma, a remoção dos óxidos de ferro pode resultar em aumento da CTC, como foi verificado, principalmente para os LATOSSOLOS em subsuperfície (Figura 34).

De acordo com Yu (1997), a carga positiva dos óxidos pode compensar as cargas negativas de superfície e podem ainda exercer efeito físico de mascaramento da superfície negativa. O incremento da superfície negativa após a remoção dos óxidos de ferro pode ser atribuída à liberação de cargas negativas como resultado da eliminação dos dois fatores mencionados. O decréscimo da carga positiva é equivalente à quantidade de carga positiva eliminada juntamente com os óxidos de ferro. Já a diferença entre o aumento da carga negativa e o decréscimo da carga positiva após a remoção dos óxidos de ferro pode ser relacionada ao efeito físico sobre a superfície negativa.

Tabela 11. Capacidade de troca catiônica efetiva (CTC_e) das diferentes frações granulométricas em função do material de origem

material de origem	solo	profundidade	CTC mineral						CTC mineral					
			areia			silte			argila			total		
			MG+G	M	F	MF	total	mmol c kg ⁻¹	MG+G	M	F	MF	total	mmol c kg ⁻¹ de terra fina
arenito	LVaw-1	m												
		0-20	0,1	0,0	0,3	1,0	1,4	14,5	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	0,6
		80-120	0,0	0,0	0,9	1,6	2,6	32,2	0,0	0,0	0,3	0,2	0,5	0,7
	RQo	0-15	0,0	0,0	0,3	0,5	0,8	211,8	0,0	0,0	0,1	0,0	0,2	0,9
		40-80	0,0	0,0	0,2	0,1	0,4	175,4	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,4
		0-30	0,0	0,0	0,4	0,3	0,7	253,4	0,0	0,0	0,2	0,1	0,3	0,7
basalto	PVAad	30-80	13,7	0,1	0,0	0,7	14,6	2,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,2	0,1
		80-120	16,2	0,1	0,2	0,3	16,8	8,3	0,1	0,0	0,1	0,0	0,2	0,3
	LAw-2	A	0,0	0,0	0,1	2,7	2,9	50,5	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	1,6
		B	7,1	6,3	0,3	2,1	15,7	47,8	0,4	1,1	0,1	0,1	1,8	3,1
	LVwf	A	1,0	59,3	34,2	1,7	96,2	59,0	0,0	0,9	1,2	0,2	2,3	7,8
		B	0,9	45,1	53,4	4,6	104,0	61,2	0,0	0,9	3,3	0,5	4,7	7,8
sedimentos inconsolidados	NVef	A	51,0	60,8	46,2	33,4	191,4	106,1	0,8	1,1	1,8	1,3	5,1	22,4
		B	22,2	37,7	18,3	19,3	97,6	98,5	0,1	0,4	0,4	0,5	1,4	12,4
	LAw-1	0-20	0,0	0,1	0,0	0,4	0,6	39,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6
		80-120	0,0	0,1	0,3	0,3	0,8	11,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5
	LVw	0-20	0,2	0,1	0,4	0,0	0,6	76,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,2
		80-120	0,1	0,0	0,1	1,2	1,5	40,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,5
outros*	RLe	0-5	196,2	199,0	69,6	21,2	486,1	41,4	10,7	5,2	2,4	0,9	19,2	13,3
		5-15	205,0	218,3	332,3	49,5	805,1	33,7	13,5	5,4	7,4	1,1	27,4	11,2
	CXbd-1	0-20	0,0	3,4	10,3	0,3	14,1	4,7	0,0	0,1	0,4	0,0	0,5	1,5
		40-80	5,9	3,7	9,2	1,0	19,8	6,3	0,3	0,0	0,1	0,1	0,5	2,0
		0-20	0,0	68,7	8,7	0,9	78,2	21,4	0,0	6,0	0,8	0,0	6,8	6,9
	CXbd-2	60-80	0,1	50,7	79,6	1,0	131,4	30,2	0,0	1,8	6,4	0,0	8,3	13,9
		0-20	13,5	0,1	0,4	3,0	17,0	51,0	1,5	0,0	0,1	0,1	1,7	2,0
		60-80	7,6	0,0	0,2	0,6	8,4	12,6	0,9	0,0	0,1	0,0	1,0	0,5
	FXd	0-20												
		60-80												

MG+G=areia grossa + areia muito grossa; M = areia média; F = areia fina; MF = areia muito fina.

* folhelho silteoso, metapelitos/filitos/metassiltitos, micaxisto, siltito, respectivamente.

Em superfície, nota-se maior contribuição da matéria orgânica para a CTC que, em termos de quantidade absoluta, pode ser bem menor do que a carga constante do solo (Figura 34).

Figura 34. CTC_e mineral e CTC total do solo, em superfície (a) e em profundidade (b).

Assim, a contribuição efetiva do húmus para a CTC é relativa, porque os minerais destes solos estão quase desprovidos deste tipo de carga. Outra hipótese é que colóides orgânicos, carregados negativamente, podem se combinar com óxidos de Fe e Al positivamente carregados ou com sítios positivos de arestas quebradas de minerais de argila (Yu, 1997). Verdade (1956) apontou influência negativa da fração orgânica ao inibir a CTC da fração mineral. Mesmo concluindo que a matéria orgânica representou 30 a 40% do valor total da CTC em solos argilosos e 50 a 60% em solos arenosos, Bartlett et al. (1936) verificaram considerável variação na influência da remoção da matéria orgânica na capacidade total de troca.

A CTC mineral é interpretada como uma função da mineralogia dos solos (Turpault et al., 1996). Raij (1967) verificou relação entre a CTC de solos originados de rochas ácidas e básicas, obtendo CTC da argila de solos oriundos de rochas básicas variando de 91 a 130 $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ e de solos de rochas ácidas de 27 a 78 $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$. Alta CTC de solos herdados de argilito da Fm Corumbataí também foi encontrada por Raij (1967), a exemplo do RLe desenvolvido sobre a mesma Formação.

Durante as reações de intemperismo, a capacidade de troca é desenvolvida pela transformação dos minerais primários do solo. Essas reações são geralmente mais marcantes nas frações finas, onde a superfície reativa é maior. Porém, no caso dos minerais facilmente intemperizáveis (como a biotita, clorita e anortita), estas reações podem ocorrer nas frações grosseiras (Fanning et al., 1989). Os íons H^+ , significativamente presentes em condições ácidas como a dos trópicos, podem desempenhar importante função na quebra dos feldspatos. Seu pequeno tamanho permite sua entrada na estrutura do cristal e sua alta relação carga/raio pode afetar o balanço de carga dentro da estrutura. A remoção de cátions da estrutura leva à instabilidade da estrutura do mineral e, conseqüentemente à geração de cargas (Huang, 1989).

A CTC das micas é pequena quando comparada com minerais 2:1 como esmectita e vermiculita, devido aos cátions entrecamadas destes minerais serem trocáveis e o das micas não. A superfície das micas é restrita à contribuição externa. Em certas condições, os cátions entrecamadas da mica desidratada (usualmente K) podem ser trocados por cátions hidratados e, após a troca, a mica torna-se um mineral expandido (vermiculita ou smectita) do tipo 2:1 de alta CTC (Sawhney, 1989).

Assim, a contribuição da areia fina para a CTC dos solos pode estar associada à sua mineralogia, decorrente do material de origem. Analisando resultados de CTC da areia fina entre os solos, de acordo com o material de origem, nota-se que as areias de maior reatividade estão associadas à materiais que supostamente contribuem para este atributo, como o basalto, siltito e micaxisto. Micas e argilominerais mais reativos, de grade 2:1, tais como illita, vermiculita, esmectita e vermiculita com hidróxidos entre camadas (VHE) são, geralmente, constituintes com menor expressão em solos tropicais. Entretanto, em Latossolos derivados de rochas ácidas, como micaxisto e arenito, estes minerais podem predominar (Fanning et al., 1989; Churchman, 2000).

Os minerais micáceos possuem arranjo cristalino do tipo 2:1. Uma das quatro posições tetraedrais normalmente contém Al^{+3} em lugar de Si^{+4} , o que resulta em excesso de carga negativa que é balanceada por cátions monovalentes, notadamente o K^{+} (Olson et al., 2000). Logo, as sedes de troca ficam bloqueadas e a CTC reduzida. As argilas micáceas podem proceder das micas presentes de materiais originados tanto de rochas ígneas, quanto de metamórficas (xistos) e podem apresentar CTC da ordem de 100 a 400 $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$. O valor de k_i pode explicar a baixa atividade da argila do CXbd-2. Na fração argila, micas são pobremente cristalinas e possuem baixos conteúdos de K^{+} (Olson et al., 2000). As micas de granulação mais fina liberam seu potássio mais lentamente do que as de granulação mais grosseira. Os valores de CTC variaram de 0,1 a 79 $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$

entre as diversas subfrações e $131,4 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ para a fração areia total em subsuperfície para o CXbd-2 e são fortes indicativos de que a argila pode reter K, enquanto que cargas negativas estão sendo geradas nos grãos maiores pela sua liberação (Porta et al., 1999). Embora não haja teores adequados de K para a nutrição vegetal (Tabela 5), seja pelo seu aprisionamento sob a forma não trocável, seja pela intensa lixiviação após sua liberação, a presença de potássio, assim como de ilita, na mineralogia deste solo é presumida não somente pelo seu material de origem, mas também pelo alto valor de pH de abrasão em ambos os horizontes (Tabela 8). A incorporação de potássio via fertilizantes em solos desta natureza pode resultar em redução de suas cargas negativas. O mesmo ocorre com o emprego de fertilizantes amoniacais, pois o íon NH_4^+ , de raio iônico semelhante ao do potássio, pode ser fixado em posição interlaminar. Variações na composição e no comportamento podem ser explicadas pela presença de interestratificados, quando o intemperismo é atuante. A fração areia dos solos originados de basalto possivelmente contenham plagioclásios cálcicos e, pelo mesmo mecanismo descrito para as micas, podem ser geradas cargas negativas que atuam até a intemperização do feldspato para argila.

4.7.2 Correlações entre CTA e alguns atributos dos solos

A saturação por alumínio, bem como seu teor extraível pelo ataque sulfúrico, juntamente com a matéria orgânica e a contribuição da areia grossa na textura do solo, foram as variáveis que, com nível de significância de 15%, compuseram a equação que estima a CTA para os solos estudados ($R^2 = 0,56$) (Apêndice A2) :

$$\text{CTA}_{\text{SOLO}} = 6,86 + 0,05\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,06\text{m}\% - 0,18 \text{ matéria orgânica} + 0,79\text{areia grossa}\%$$

Nos trópicos o Al tende a substituir o Fe nos minerais oxídicos, diminuindo a cristalinidade e o tamanho das partículas, levando ao aumento significativo da superfície específica (Pardo & Guadalix, 1990; Ranst et al., 1998), atributo físico de grande influência nas reações de superfície.

Muitos ânions podem interferir na cristalização do $\text{Al}(\text{OH})_3$. O mecanismo básico de interferência é atribuído à competição de ânions com OH^- e Al^{+3} . Em todos os hidróxidos de alumínio conhecidos, grande quantidade da superfície OH^- ou O^{2-} está ligada com íons Al^{+3} , similar a estrutura interior de um cristal, e portanto, inativa. Somente o OH^- da superfície quebrada que é ligado a um Al é reativo. A superfície reativa Al-OH adsorve H^+ ou OH^- para desenvolver superfície de carga, mas nem toda a a superfície dos grupos OH adsorvem H ou OH ao mesmo pH. Comportam-se como eletrólitos polivalentes fracos. Vários autores sugerem três tipos de adsorção aniônica:

1. adsorção não específica: alguns ânions como NO_3^- , ClO_4^- e Cl^- podem ser adsorvidos somente por superfícies carregadas positivamente;
2. adsorção específica de ânions: comuns em SO_4^{2-} e F^- . Estes ânions são quimicamente adsorvidos somente no lado ácido do PCZ;
3. adsorção específica de ânions de ácidos completamente dissociados, como fosfatos e silicatos, que ocorre no lado negativo do PCZ envolvendo reações com OH^- .

A remoção de óxidos de ferro expõe mais grupos Al-OH da caulinita e da gibsitita, levando segundo ao aumento do ponto de carga zero (Ranst et al., 1998). Ranst et al. (1998) verificaram, em solos com carga variável, redução da CTA em 43% após a deferrificação das amostras. Dessa forma, pode-se presumir que a CTA é inibida pela matéria orgânica, pois em amostras superficiais deferrificadas e isentas de matéria orgânica a CTA_e é maior do que a amostra completa (Figura 35).

Figura 35 - CTA_e mineral e CTA total do solo, em superfície (a) e em profundidade (b).

A CTA da caulinita é pequena, mas atribuível à cargas positivas que se desenvolvem em sítios das bordas dos cristais onde o oxigênio aceita um próton sob condições ácidas ($\text{pH} < \text{PCZ}$). Dependendo do pH, alguma CTA pode ser atribuída ao Al^{+3} adsorvido à superfície da caulinita (Olson et al., 2000). O decréscimo na quantidade de carga líquida negativa de superfície a pH maior do que o PCZ, após a remoção da matéria orgânica, é causado principalmente pelo aumento na carga positiva, mais do que no decréscimo da carga negativa. A CTA_e foi maior em subsuperfície, cujo balanço de carga foi positivo, sendo talvez devida à ausência de matéria orgânica (Tabela 12). Vários dos solos estudados, principalmente os LATOSSOLOS, apresentaram boa concordância entre ΔpH e a diferença entre a CTC_e e CTA_e determinadas.

A CTA das micas é pequena e restrita a superfícies quebradas, onde as cargas positivas podem se desenvolver a baixos pHs por protonação de íons O e OH. Quando uma CTA significativa ocorre, ela é atribuída ao recobrimento por óxidos de Fe. Esmectitas normalmente possuem $\text{CTA} < 50 \text{ mmol}_e \text{ kg}^{-1}$, devido à ânions, de tamanhos apropriados, deslocarem as hidroxilas estruturais somente das bordas dos cristais da smectita.

Em solos com elétrica variável, os óxidos de ferro são os principais materiais na produção de carga positiva de superfície e isto se deve aos grupos funcionais Fe-OH da sua superfície que podem adsorver íons H^+ da solução quando o pH é menor do que seu PCZ.

Tabela 12. Capacidade de troca aniônica efetiva (CTA_e) das diferentes frações granulométricas em função do material de origem

material de origem	solo	profundidade	CTA mineral						CTA mineral								
			areia			argila			areia			argila					
			MG+G	M	F	MF	total	siltite	argila	MG+G	M	F	MF	total	siltite	argila	total
arenito	LVAw	cm															
		0-20	2,8	4,4	3,7	2,3	13,1	3,7	20,7	0,1	0,6	1,3	0,3	2,3	0,1	6,4	8,8
	80-120	3,2	4,1	4,1	2,5	13,9	4,0	40,6	0,1	0,6	1,3	0,3	2,3	0,2	13,3	15,8	
	RQo	0-15	1,7	2,8	3,3	3,1	10,8	3,5	7,0	0,1	1,2	1,3	0,2	2,7	0,1	0,6	3,3
		40-80	2,1	2,5	3,6	2,4	10,7	2,7	4,8	0,1	1,0	1,5	0,1	2,6	0,1	0,5	3,2
	PVA _d	0-30	2,6	3,1	2,7	4,1	12,5	2,4	10,2	0,0	0,4	1,6	0,7	2,7	0,1	0,9	3,6
30-80		2,5	2,7	2,6	4,1	11,8	2,2	20,5	0,0	0,4	1,6	0,7	2,6	0,1	1,3	3,9	
basalto	LAW-2	80-120	2,9	2,6	3,1	6,1	14,6	3,7	26,8	0,0	0,3	1,4	0,9	2,5	0,1	7,0	9,7
		A	2,8	3,5	3,7	2,7	12,8	4,9	23,2	0,2	1,0	1,0	0,1	2,3	0,2	7,1	9,5
	B	3,8	3,8	3,8	2,8	14,2	3,6	35,7	0,2	0,7	0,9	0,2	2,0	0,2	14,0	16,2	
	LVwf	A	2,8	4,6	4,7	3,4	15,5	4,6	20,1	0,0	0,1	0,2	0,3	0,6	0,6	14,3	15,5
		B	3,2	5,2	5,3	3,5	17,3	7,1	7,7	0,0	0,1	0,3	0,4	0,8	0,9	5,2	6,9
	NVef	A	3,5	4,2	3,3	3,3	14,2	6,2	7,6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	1,3	5,1	6,8
B		2,6	2,9	4,7	2,8	13,0	6,9	25,4	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	0,9	20,6	21,7	
sedimentos inconsolidados	LAW-1	0-20	2,7	4,3	10,6	2,9	20,4	2,8	9,4	0,1	0,3	0,6	0,0	1,0	0,1	7,4	8,5
		80-120	3,6	3,9	4,3	2,8	14,5	3,1	85,8	0,1	0,2	0,2	0,0	0,6	0,1	69,5	70,2
	LVw	0-20	2,6	5,1	3,6	5,4	16,7	6,0	74,9	0,1	0,3	0,2	0,1	0,6	0,5	57,9	59,0
		80-120	3,9	3,6	3,5	2,6	13,7	4,0	29,9	0,1	0,2	0,1	0,1	0,5	0,2	23,9	24,6
outros*	RLe	0-5	4,6	4,0	4,1	3,2	16,0	2,3	43,5	0,3	0,1	0,1	0,1	0,6	0,8	22,7	24,1
		5-15	3,9	5,3	7,5	2,7	19,3	2,4	108,8	0,3	0,1	0,2	0,1	0,6	0,8	58,0	59,4
	CXbd-1	0-20	3,5	3,2	3,6	3,3	13,6	2,5	19,6	0,2	0,1	0,1	0,2	0,6	0,8	9,8	11,2
		40-80	2,8	8,8	4,0	3,4	18,9	2,4	11,6	0,1	0,1	0,1	0,3	0,6	0,8	6,0	7,4
	CXbd-2	0-20	2,9	3,3	3,7	3,4	13,3	3,9	9,4	0,6	0,3	0,3	0,2	1,4	1,3	2,2	4,9
		60-80	3,7	4,2	2,3	3,4	13,6	9,3	19,5	0,3	0,1	0,2	0,1	0,7	4,3	6,2	11,2
	FXd	0-20	3,5	5,6	3,0	3,7	15,8	2,8	15,2	0,4	0,7	0,8	0,1	2,0	0,1	6,3	8,5
		60-80	4,0	2,5	3,4	3,8	13,6	2,9	7,3	0,5	0,2	0,9	0,3	1,8	0,1	3,2	5,1

MG+G= areia grossa + areia muito grossa; M = areia média; F = areia fina; MF = areia muito fina.

* folhelho siltoso, metapelitos/filitos/metassiltitos, micaxisto, siltito, respectivamente.

CONCLUSÕES

- A CTC_e dos solos estudados foi dependente da matéria orgânica e da CTC_e da areia muito fina;
- A CTA_e dos solos estudados foi dependente dos óxidos de alumínio;
- As frações grosseiras da terra fina e os cascalhos (> 2 mm) desempenham importantes funções químicas no solo, sendo função da litologia (material de origem);
- O pH de abrasão não foi um índice adequado para estimar o estágio de intemperização e a fertilidade potencial dos solos estudados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGNELLI, A.; CELI, L.; DEGL'INNOCENTI, A.; CORTI, G.; UGOLINI, F.C.
Chemical and spectroscopic characterization of the humic substances from
sandstone-derived rock fragments. **Soil Science**, v.165, n.4, p.314-327, 2000.
- ALEXANDER, E.B. Volume estimates of coarse fragments in soils: A
combination of visual and weighing procedures. **Journal of Soil and Water
Conservation**, v.37, p.62-63, 1982.
- ALLEONI, L.R.F. Atributos eletroquímicos de solos ácricos do Norte paulista.
Piracicaba, 1992. 123p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de
Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Atributos físicos de latossolos ácricos do
Norte paulista. **Scientia Agricola**, v.51, n.2, p.321-326, 1994a.
- ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Pontos de efeito salino nulo de latossolos
ácricos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.18, n.2, p.175-180, 1994b.

- ANDERSON, J.U. An improved pretreatment for mineralogical analysis of samples containing organic matter. **Clays and Clay Minerals**, v.10, p.380-388, 1961.
- BABALOLA, O; LAL, R. Subsoil gravel horizon and maize root growth I. Gravel concentration and bulk density effects. **Plant and Soil**, v.46, p.337-346, 1977.
- BACCARO, C.A.D. Unidades geomórficas do Triângulo Mineiro. **Sociedade e Natureza**, v.3, n.5, p.37-42, 1991.
- BALDOCK, J.A.; NELSON, P.N. Soil organic matter. In: SUMNER, M.E (Ed.). **Handbook of soil science**. Boca raton: CRC Press, 2000. cap.2, p.B-25-120.
- BARROW, N.J. Reaction of anions and cations with variable charge soils. **Advances in Agronomy**, v.38, p.183-230, 1985.
- BARTLETT, J.B.; RUBLE, R.W.; THOMAS, R.P. The influence of hydrogen peroxide treatments on the exchange capacity of Maryland soils. **Soil Science**, v.44, n.2, p.123-138, Nov. 1936.
- BIRKELAND, P.W. **Pedology, weathering, and geomorphological research**. New York: Oxford University Press, 1974. 285p.
- BOHN, H.L.; McNEAL, B.L.; O'CONNOR, G.A. **Soil chemistry**. New York: John Wiley, 1979. 329p.

BOURGET, S.J.; TANNER, C.B. Removal of organic matter with sodium hypobromite for particle-size analysis of soils. **Canadian Journal of Agricultural Science**, v.33, p.579-585, 1953.

BRADY, N.C. **Natureza e propriedades dos solos**. 7.ed. New York: Livraria Freitas Bastos, 1989. 878p.

BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Departamento Nacional da Produção Mineral. **Projeto RADAMBRASIL**: folha SF. 22 Lagoa Mirim: geologia, geomorfologia, vegetação, uso potencial da terra. Rio de Janeiro, 1986. (Levantamento de Recursos Naturais).

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**. Campinas: IAC, 1986. 94p. (IAC. Boletim Técnico, 106).

CHILDS, S.W.; FLINT, A.L. Physical properties of forest soil containing rock fragments. **Catena**, v. 23, p.1-28, 1994.

CHURCHMAN, G.J. The alteration and formation of soil minerals by weathering. In: SUMNER, M.E (Ed.). **Handbook of soil science**. Boca Raton: CRC Press, 2000. cap.1, p.F-3-76.

COILE, T.S. Moisture content of small stones in soil. **Soil Science**, v.75, p.203-207, 1953.

- CORTI, G.; AGNELLI, A.; UGOLINI, F.C. Release of Al by hidroxy-interlayered vermiculite and hidroxy-interlayered smectite during determination of cation exchange capacity in fine earth and rock fragments. **European Journal of Soil Science**, v.48, p.249-262, 1997.
- CORTI, G.; UGOLINI, F.C.; AGNELLI, A. Classing the soil skeleton (greater than two milimeters): Proposed approach and procedure. **Soil Science Society of America Journal**, v.62, p.1620-1629, 1998.
- DANIELS, R. The identification of plinthite. **Soil Taxonomy News**, n.4, p.14, 1982.
- DION, H.G. Iron oxide removal from clays and its influence on base-exchange properties and X-ray diffraction patterns of clays. **Soil Science**, v.58, p.412-423, 1944.
- DORRONSORO, C. Aporte de la fracción arena gruesa al conocimiento de la genesis del solo. **Anales de Edafologia Agrobiologia**, v.47, n.1/2, p.87-110, 1988.
- DORRONSORO, C.; ARCO ORTIZ de ZARALE, J. del; ALONSO ROJO, P. Mineral weathearing indices of coarse sand fractions of soils. **Anales de Edafologia Agrobiologia**, v.47, n.1/2, p.11-134, 1988.
- DROSDOFF, M.; MILES, E.F. Action of hydrogen peroxide on weathered mica. **Soil Science**, v.46, p.391-395, 1938.

EBERT, H. A estrutura pré-cambriana do sudoeste de Minas Gerais e áreas adjacentes. **Boletim Paranaense de Geociências**, v.26, p.42-45, 1967.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Brasília: Embrapa, 1999. 412p.

ESTADOS UNIDOS. Department of Agriculture. Soil Survey Division. Soil Conservation Service. Soil Survey Staff. **Soil taxonomy**: a basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. Washington, 1975. 754p. (USDA. Agriculture Handbook, 436).

FANNING, D.S.; KERAMIDAS, V.Z.; EL-DESOKY, M.A. Micas. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B (Ed.) **Mineral in soil environments**. 2.ed. Madison : SSSA, 1989. cap.12, p552-624.

FARMER, V.C.; MITCHELL, B.D. Occurrence of oxalates in soil clay following hydrogen peroxide treatment. **Soil Science**, v.96, n.4, p.221-229, 1963.

FERRARI, G.A.; MAGALDI, D. Degree of soil weathering as determined by pH abrasion: applications in soil study and paleopedology. **Pedologíe**, v.33, n.2, p.93-104, 1983.

- FIELDER, M.; SWINDALE, L.D.; RICHARDSON, J.P. Relation of colloidal hydrous oxides to the high cation exchange capacity of some tropical soils of the Cook Islands. **Soil Science**, v.74, p.197-203, 1952.
- GHABRU, S.K; ARNAUD, R.J.; MERMUT, A.R. Association of DCB extractable iron with minerals in coarse soil clays. **Soil Science**, v.149, n.2, p.112-120, 1990.
- GILLMAN, G.P. A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils. **Australian Journal of Soil Research**, v.17, p.129-139, 1979.
- GILLMAN, G.P.; SUMPTER, E.A. Modification to the compulsive exchange method for measuring exchange characteristics of soils. **Australian Journal of Soil Research**, v.24, p.61-66, 1986.
- GOLDBERG, S.; LEBRO, I.; SUAREZ, D.L. Soil colloidal behavior. In: SUMNER, M.E (Ed.) **Handbook of soil science**. Boca Raton: CRC Press, 2000. cap.6, p.B-195-240.
- GRANT, W.H. Abrasion pH, an index of chemical weathering. **Clays and Clay Minerals**, v.17, n.3, p.151-155, 1969.
- GRIM, R.E. Propriedades das argilas. **Cerâmica**, v.35, p.18-43, 1963.
- HANSON, C.T.; BLEVINS, R.L. Soil water in coarse fragments. **Soil Science Society of America Journal**, v.43, p-819-820, 1979.

- HERBILLON, A.J.; MAKUMBI, M.N. Weathering of chlorite in a soil derived from chlorite-schist under humid tropical conditions. **Geoderma**, v.13, p.89-104, 1975.
- HILLIER, S. Erosion, sedimentation and sedimentary origin of clays. In: VELDE, B. (Ed.). **Origin and mineralogy of clays: clays and environment**. Berlin : Springer, 1995. cap.4, p.162-214.
- HUANG, P.M. Feldspars, olivines, pyroxenes, and amphiboles. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B (Ed.) **Mineral in soil environments**. 2.ed. Madison : SSSA, 1989. cap.20, p.163-194.
- INGELMO, F.; CUADRADO, S.; IBAÑES, A.; HERNÁNDEZ, J. Hydric properties of some Spanish in relation to their rock fragment content: implications for runoff and vegetation. **Catena**, v.23, p.73-85, 1994.
- JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis** : advanced course. Madison: University of Wisconsin, 1969. 991p.
- KÄMPF, N; SHEINOST, A.C.; SHULZE, D.G. Oxide Minerals. In: SUMNER, M.E (Ed.). **Handbook of soil science**. Boca Raton: CRC Press, 2000. cap.3, p.F-125-168.
- LAVKULICH, L.M. ; WIENS, J.H. Comparison of organic matter destruction by hydrogen peroxide and sodium hypochlorite and its effects on selected mineral constituents . **Soil Science Society of America Proceedings**, v.34, n.5, p. 755-758, 1970.

- LOUGHNAN, F.C. **Chemical weathering of the silicates minerals**. New York: Elsevier, 1969. 154p.
- MACIAS, F.; CHESWORTH, W. Weathering in humid regions, with emphasis on igneous rocks and their metamorphic equivalents. In: MARTINI, I.P.; CHESWORTH, W (Ed.) **Weathering, soils & paleosols** : development in Earth surface processes 2. Amsterdam: Elsevier, 1992. cap.12, p.283-306.
- MARSHALL, C.E. Cation exchange determinations for soils. In: JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis**. New Delhi: Prentice-Hall of India Private, 1967. cap. 4, p.57-81.
- MARTIN, R.T. Calcium oxalate formation in soil from hydrogen peroxide treatment. **Soil Science**, v.77, p.143-145, 1954.
- MARTÍN-GARCIA, J.M.; DELGADO, G.; PÁRRAGA, J.F.; GÁMIZ, E. DELGADO, R. Chemical, mineralogical and (micro)morphological study of coarse fragments in Mediterranean red soils. **Geoderma**, v.90, p-23-47, 1999.
- McBRIDE, M.B. Chemisorption of cathechol on gibbsite, boehmite, and noncrystalline alumina surfaces. **Environmental Science Technology**, v.22, p.703-708, 1988.
- MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays and Clay Minerals**, v.7, p.317-327, 1960.

- MILLER, F.T.; GUTHRIE, R.L. Classification and distribution of soils containing rock fragments in the United States. **Soil Science Society of America Journal**. Erosion and Productivity of Soils Containing Rock Fragments. v.13, n.1/6, 1984.
- MITCHELL, B.D.; FARMER, V.C; McHARDY, W.J. Amorphous inorganic materials in soils. **Advances in Agronomy**, v.16, p.327-383, 1964.
- MOORE, D.M.; REYNOLDS JR. R.C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. New York: Oxford University Press, 1989. 332p.
- OADES, J.M. Soil organic matter and structural stability: mechanisms and implications for management. **Plant and Soil**, v.76, p.319-337, 1984.
- OLIER, C. **Weathering**. Edinburgo: Oliver & Boyd, 1969, 304p.
- OLIVEIRA, J.B. de; JACOMINE, P.K.T.; CAMARGO, M.N. **Classes gerais de solos do Brasil : guia auxiliar para seu reconhecimento**. 2.ed. Jaboticabal: FUNEP, 1992. 201p.
- OLIVEIRA, J.B. de; PRADO, H. do. **Carta pedológica semi-detalhada do Estado de São Paulo: Guaira**; projeto cartográfico IGC. Campinas: IAC, 1991. (Escala 1:100.000).
- OLSON, C.G.; THOMPSON, M.L.; WILSON, M.A. Phyllosilicates. In: SUMNER, M.E (Ed.) **Handbook of soil science**. Boca Raton: CRC Press, 2000. cap.2, p.F-77-123.

- PARDO, M.T.; GUADALIX, M.E. Phosphate sorption in allophanic soils and release of sulphate, silicate and hidroxil. **Journal of Soil Science**, v.41, p.607-612, 1990.
- PARFITT, R.L. Anion adsorption by soils and soil minerals. **Advances in Agronomy**, v. 30, p.1-50, 1978.
- POESEN, J.; LAVEE, H. Rock fragments in top soils: significance and processes. **Catena**, v.23, p.1-28, 1994.
- PORTA, J.; LÓPEZ-ACEVEDO, M.; ROQUERO, C. **Edafología**: para la agricultura y el medio ambiente. Madrid: Ediciones Mundi-Prensa, 1994. 807p.
- RAI, D.; KITTRICK, J.A. Mineral equilibria and the soil system. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B (Ed.) **Mineral in soil environments**. 2.ed. Madison : SSSA, 1989. cap.4, p163-194.
- RAIJ, B. van. Capacidade de troca de cátions em solos. Estudo comparativo de alguns métodos. **Bragantia**, v.25, p.327-336, 1966.
- RAIJ, B. van. A capacidade de troca de cátions das frações orgânica e mineral em solos. Campinas, 1967. 67p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo.
- RAIJ, B. van. A capacidade de troca de cátions das frações orgânica e mineral em solos. **Bragantia**, v.28, n.8, p.85-112, Mar. 1969.

- RAIJ, B van; PEECH, M. Electrochemical properties of some oxisols and alfisols of the tropics. **Soil Science Society of America Proceedings**, v.36, p.587-593, 1972.
- RAIJ, B. van **Fertilidade do solo e adubação**. Campinas: Editora Agronômica Ceres/Potafos, 1991. 343p.
- RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. Campinas, IAC, 1996. 285p. (IAC. Boletim Técnico, 100)
- RANST, E van; SHAMSHUDDIN, J.; BAERT, G; DZWOWA, P.K. Charge characteristics in relation to free iron and organic matter of soils from Bambouto Mountains, Western Cameroon. **European Journal of Soil Science**, v.49, p.243-252, Jun. 1998.
- RASMUSSEN, P.E.; SHERRY, L.S.; NESBIT, H.W. The determination of exchangeable cations in acid soils: Errors caused by weathering reactions during neutral salt extraction. **Canadian Journal of Soil Science**, v.71, p.155-163, May. 1991.
- RESENDE, M.; SANTANA, D.P. Uso da relações k_i e k_r na estimativa da mineralogia para a classificação dos latossolos. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3, Rio de Janeiro, 1988. **Anais**. Rio de Janeiro: EMBRAPA, SNLCS, 1988. p.225-232. (EMBRAPA. SNLCS. Documentos, 12).

- RHOADES, J.D. Cation exchange capacity. In: PAGE, A.L.; MILLER, R.H.; KEENEY, D.R. (Ed.) **Methods of soil analysis: chemical and microbiological properties**. Madison: University of Wisconsin, 1982. cap.8, p.154-157.
- RIVARD, R.; De KIMPE, C.R. Propriétés de quelques sols riches en graviers dans la région de Québec. **Canadian Journal of Soil Science**, v.60, p.263-273, 1980.
- SAWHNEY, B.L. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B (Ed.) **Mineral in soil environments**. 2.ed. Madison : SSSA, 1989. cap.16, p.789-824.
- SCHOBENHAUS, C; CAMPOS, D.A.; DERZE, G.R.; ASMUS, H.E. **Geologia do Brasil**. Brasília: Ministério das Minas e Energia; DNPM, 1984. 501p.
- SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R.M. Iron Oxides. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B (Ed.) **Mineral in soil environments**. 2.ed. Madison : SSSA, 1989. cap.8, p.380-427.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277p.
- SPOSITO, G. Ion exchange phenomena. In: SUMNER, M.E (Ed.). **Handbook of soil science**. Boca Raton: CRC Press, 2000. cap.7, p.B-241-263.

- STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: genesis, composition and reactions.** New York: John Wiley, 1994. 496p.
- SUGUIO, K. **Dicionário de geologia sedimentar e áreas afins.** Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1998. 120p.
- TABOADA, T.; ROMERO, R.; GARCÍA-PAZ, C. Weathering evolution of a biotite granite. **Chemical-Geology**, v.84, n.1/4, p.130-132, 1990.
- TAN, K.H. **Principles of soil chemistry.** 2.ed. New York: Dekker, 1993. 362p.
- TEDROW, J.C.F. Properties of sand and silt fractions in New Jersey soils. **Soil Science**, v.101, n.1, p.24-30, 1965.
- TESSENS, E.; SHAMSHUDDIN, J. Characteristics related to charges in Oxisols of Peninsular Malaysia. **Pedologie**, v.32, p.85-106, 1982.
- THOMPSON, M.L.; ZHANG, H.; KAZEMI, M.; SANDOR, J.A. Contribution of organic matter to cation exchange capacity and surface area of fractionated soil materials. **Soil Science**, v.148, p.250-257, 1989.
- TURPAULT, M.P.; BONNAUD, P.; FICHTER, J.; RANGER, J.; DAMBRINE, E. Distribution of cation exchange capacity between organic matter and mineral fractions in acid forest soils (Vosges mountains, France). **European Journal of Soil Science**, v.47, p.545-556, Dec. 1996.

UEHARA, G.; GILLMAN, G. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals: I. Theory. **Soil Science Society of America Journal**, v.44, p.250-252, 1980.

UGOLINI, F.C.; CORTI, C.; AGNELLI, A.; PICCARDI, F. Mineralogical, physical and chemical properties of rock fragments in the soil. **Soil Science**, v.161, p.521-542, Aug. 1996.

VERDADE, F.C. Influência da matéria orgânica na capacidade de troca de cátions do solo. **Bragantia**, v.15, p.35-42, 1956.

WEAVER, D.M.; RITCHIE, G.S.P.; GILKES, R.J. Phosphorus sorption by gravels in lateritic soils. **Australian Journal of Soil Research**, v.30, p.319-330, 1992.

YU, T.R. **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University Press, 1997. 505p.

ZHANG, X.N.; ZHAO, A.Z. Surface charge. In: YU, T.R. **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University Press, 1997. cap.2, p.17-60.

APÊNDICE

Apêndice 1. Coeficientes de correlação entre CTC_e do solo determinada em BaCl₂ e diversos atributos dos solos.

Atributo	Coeficiente de correlação (r)
CTC silte	0.78***
CTC argila	0.05 (ns)
CTC areiatotal	0.68**
CTC AG+AMG	0.69***
CTC AM	0.52**
CTC AF	0.41*
CTC AMF	0.90***
pH de abrasão	0.43*
Fe livre	-0.06 (ns)
Fe mal cristalizado	0.47*
Soma de bases	0.95***
Al ₂ O ₃	-0.11 (ns)
m%	-0.47*
Al	-0.18 (ns)
Matéria orgânica	0.71***
%silte	0.42*
%argila	0.29 (ns)
%areia total	-0.44*
%AG+AMG	-0.05 (ns)
%AM	-0.38 (ns)
%AF	-0.37 (ns)
%AMF	-0.24 (ns)

* P < 0,05; ** P < 0,01%; *** P < 0,001%; (ns) não significativo.

Apêndice 2. Coeficientes de correlação entre CTA_e do solo determinada em BaCl₂ e diversos atributos dos solos.

Atributo	Coeficiente de correlação (r)
CTA silte	0.17 (ns)
CTA argila	0.27 (ns)
CTA areiatotal	-0.32 (ns)
CTA AG+AMG	0.12 (ns)
CTA AM	-0.12 (ns)
CTA AF	-0.35 (ns)
CTA AMF	-0.34 (ns)
pH de abrasão	0.25 (ns)
Fe livre	0.36 (ns)
Fe mal cristalizado	0.12 (ns)
Soma de bases	-0.23 (ns)
Al ₂ O ₃	0.62 ***
m%	-0.28 (ns)
Al	-0.22 (ns)
Matéria orgânica	-0.15 (ns)
%silte	0.02 (ns)
%argila	0.43 *
%areia total	-0.37 (ns)
%AG+AMG	0.05 (ns)
%AM	-0.21 (ns)
%AF	-0.40 (ns)
%AMF	-0.30 (ns)

* P < 0,05; ** P < 0,01%; *** P < 0,001%; (ns) não significativo.

Apêndice 3: Resumo informativo da análise de regressão para CTC e CTA.

1. CTC

Summary of stepwise selection

Variable step entered	Number vars	Partial R-square	Model R-square	F value	Pr > F
1 CTC amf	1	0,8163	0,8163	102,19	<0,0001
2 MO	2	0,0361	0,8524	5,38	0,0300

2. CTA

Summary of stepwise selection

Variable step entered	Number vars	Partial R-square	Model R-square	F value	Pr > F
Al ₂ O ₃	1	0,3852	0,3852	14,41	0,0009
MO	2	0,0773	0,4626	3,16	0,0891
m%	3	0,0535	0,5161	2,32	0,1424
areia grossa%	4	0,0514	0,5675	2,38	0,1389