EFEITOS DA APLICAÇÃO DE PRODUTOS DO BASALTO
DE ALTERAÇÃO HIDROTHERMAL NAS PROPRIEDADES
FÍSICO-QUÍMICAS DE UM LATOSSOLO VERMELHO
ESCURO TEXTURA ARENOSA / MÉDIA

ADEMÉRCIO ANTONIO PACCOLA

Orientador: Dr. ANTONIO CARLOS TEIXEIRA MENDES

Tese apresentada a Escola Superior
de Agricultura «Luiz de Queiroz»,
da Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Doutor em
Agronomia. Área de Concentração:
Solos e Nutrição de Plantas

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Novembro - 1981

"Estamos tão distantes de conhecer todos os agentes da natureza e seus diversos modos de ação, que será pouco filosófico o negar a existência de fenômenos, unicamente porque sejam inexplicáveis no estado atual de nossos conhecimentos"

LAPLACE

(Ensaio Filosófico sobre as Probabilidades - 1814, p. 110).

À

MARILENE,

com quem divido os momentos de tristeza e somo as alegrias, que me compreende e me auxilia nas horas difíceis com seu amor;

À

ALESSANDRA,

que me fez sentir a continuidade da vida e, que me abranda o coração com seu olhar meigo e o carinho de suas pequeninas mãos;

AOS

MEUS PAIS e IRMÃOS,

Que com simplicidade e humildade sempre souberam dar o carinho e o apoio necessários à jornada da minha vida.

DEDICO

Durante a execução desta pesquisa foi de vital importância a participação e colaboração de várias pessoas e entidades a quem não podemos deixar de fazer referência nominal.

Assim, queremos em primeiro lugar agradecer à Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho" através do Departamento de Ciências Ambientais da Faculdade de Ciências Agrônômicas onde prestamos nossos serviços, que permitiu a execução de grande parte das análises e desenvolvimento deste trabalho.

Nas pessoas dos colegas Helcio Rocha Galhego, Carlos Roberto Espindola e Luiz Lonardoní Foloni, pelas palavras de estímulo e ambiente de amizade.

Dos funcionários Joel Campos dos Santos pela presteza no serviço de datilografia, Adalberto Francisco dos Santos pela dedicação e impecabilidade na execução dos gráficos e desenhos, Dirce Antunes de Oliveira Nascimento e Aparecido Pires de Campos pelas incansáveis horas de serviço de laboratório, Ana Cristina Pardini de Melo, Antonio Mariano da Silva, Vicente Venegas, Valdomiro Rossi e Daniel Bozzoni Filho, indiretamente pela dedicação nos serviços paralelos que nos cabia acompanhar.

Ao Departamento de Ciências do Solo pela realização de inúmeras análises no Espectrômetro de Absorção Atômica.

Ao condomínio Usina Barra Grande de Lençóis Pau

.v.

lista S/A pelo valioso auxílio material e financeiro à execu
ção da parte experimental de campo e várias análises rotinei
ras do solo.

Ao colega Erseny João Nelli pela sua presteza
nos serviços de montagem do ensaio de campo bem como nas cole
tas de amostras e catalogação desses resultados.

Aos colegas José Luiz I. Demattê pela cessão do
equipamento de raios-X para análises roentgnográficas da fra
ção argila, Henrique Bergamim Filho pelas análises espectrográ
ficas do basalto alterado, e a todos que de uma forma indireta
nos auxiliaram na execução deste trabalho,

NOSSOS AGRADECIMENTOS

ÍNDICE

	Página
RESUMO	1
SUMMARY	5
1. INTRODUÇÃO	8
2. REVISÃO DA LITERATURA	11
2.1. Geologia e Solos	11
2.2. Físico-Química de Solos e Argilas	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1. Localização e Tempo de Duração do Ensaio	55
3.2. Solo	56
3.3. Basalto Alterado	58
3.4. Delineamento Experimental	59
3.5. Instalação e Condução do Ensaio	63
3.6. Determinações de Laboratório	63
3.6.1. Análises químicas do solo e do basalto alterado	63
3.6.1.1. Determinação de pH e Δ pH	64
3.6.1.2. Determinações de matéria orgânica Hidrogênio, Alumínio, Potássio, Fósforo, Cálcio, Magnésio e Cloreto.....	64
3.6.1.3. Determinação da matéria orgânica pela H_2O_2 , remoção dos óxidos de ferro livres e preparação de lâminas para raios-X ..	65

3.6.1.4. Determinação da CTC	66
3.6.1.5. Determinação do pHo	66
3.6.1.6. Determinação das cargas perma- nentes (σ_p)	68
3.6.1.7. Determinação das cargas <u>variá</u> veis (σ_v)	69
3.6.1.8. Determinação do ZPNC	69
3.6.1.9. Determinação da superfície <u>es</u> pecífica	70
3.6.1.10. Espectrografia de emissão	71
3.6.1.11. Determinação das relações de atividades	72
3.6.1.12. Coeficiente de seletividade .	74
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
4.1. Geologia e Solos	75
4.1.1. Geologia	75
4.1.2. Solos	80
4.2. Interação entre Solos e Basalto Alterado	85
4.3. Análises Químicas	87
4.3.1. Do basalto alterado	87
4.3.2. Do solo	89
4.3.3. Do experimento	89
4.4. Características Eletroquímicas do Basalto <u>Alte</u> rado e do Solo sob Efeito dos Diversos <u>Trata</u> mentos	102

4.4.1. pH	102
4.4.2. pH _o (ou ZPC)	108
4.4.3. Ponto de carga líquida igual a zero (ZPNC ou PCLZ)	118
4.4.4. Superfície específica e cargas de superfícies	131
4.4.5. Densidade de carga, cargas permanentes e cargas variáveis	134
4.4.6. Capacidade de troca catiônica (CTC) ...	140
4.4.7. Relações iônicas, relações de atividades e coeficiente de seletividade	145
4.4.8. Titulação potenciométrica	150
4.4.9. Correlações entre K ⁺ retido por percolação e outros componentes do solo	152
4.4.10. Considerações gerais	154
5. CONCLUSÕES	157
6. LITERATURA CITADA	160
7. APÊNDICE	186

LISTA DE TABELAS E FIGURAS

<u>TABELAS</u>	Pag.
Tabela 1. Principais características físicas do solo utilizado neste trabalho (LEa-2)	57
Tabela 2. Principais características químicas do horizonte Ap, antes da instalação do ensaio (1977)	57
Tabela 3. Características químicas do basalto alterado (calculados em TFSA)	58
Tabela 4. Precipitação pluviométrica na seção da Usina Barra Grande de Lençóis Paulista, dos anos de 1977 a 1980	81
Tabela 5. Valores da capacidade de troca catiônica e teores de matéria orgânica do basalto alterado, e do horizonte Ap (0-25cm) do solo e dos tratamentos em condições de campo, coletados nos anos de 1978 e 1979	82
Tabela 6. Teores dos principais elementos químicos no basalto alterado e no horizonte Ap (0-25 cm) do solo e dos tratamentos, em condições de campo, coletados nos anos de 1978 e 1979	93
Tabela 7. Determinações analíticas de pH e p _{HO} e ZPNC das amostras do horizonte Ap dos tratamentos (mistura das três repetições) nos anos de 1978 e 1979 e do basalto alterado.	94

Tabela 8.	Média dos teores dos principais elementos químicos, por fator, no horizonte Ap (0-25cm) do solo e dos tratamentos em condições de campo nos anos de 1978 e 1979	99
Tabela 9.	Resultados de ΔpH , σ_p , σ_v e σ_t e valores de pHo para os tratamentos e o basalto alterado	104
Tabela 10.	Resultados da superfície específica, densidade de carga e valores de K_{ads}^+ , γ_a^- , γ e γ_c^- para os tratamentos e para o basalto alterado	135
Tabela 11.	Valores das relações de atividades, coeficientes de seletividade e relações iônicas entre os íons Ca, K e Mg para os tratamentos e para o basalto alterado	146

FIGURAS

Figura 1.	Perfil geológico da área de estudo de alteração em rochas basálticas da Formação Serra Geral no município de Botucatu-SP	60
Figura 2.	Distribuição geográfica das efusivas básicas no sul do Brasil (SCHNEIDER, 1964 e LEMOS, 1976)	61

Figura 3.	Localização e projeção da extensão das jazidas de nontronita de alteração de basaltos , na área de estudo	62
Figura 4.	Difratogramas de raios-X da fração argila do basalto alterado	77
Figura 5.	Difratogramas de raios-X da fração argila. a) das amostras saturadas com K^+ ; b) argila total, média e fina; c) as amostras saturadas com Mg; d) para as camadas 0-25 cm e 25-50 cm da amostra a_3	84
Figura 6.	Curvas de titulação potenciométrica pelo método contínuo na determinação do pHo, para os três níveis de adubação, nos tratamentos sem adição de basalto	110
Figura 7.	Curvas de titulação potenciométrica pelo método contínuo na determinação do pHo para os três níveis de adubação, nos tratamentos com adição de 16 ton/ha de basalto alterado.	111
Figura 8.	Curvas de titulação potenciométrica pelo método contínuo na determinação do pHo para os três níveis de adubação, nos tratamentos com adição de 32 ton/ha de basalto alterado	112
Figura 9.	Curvas de titulação potenciométrica pelo método contínuo na determinação do pHo para os três níveis de adubação, nos tratamentos com adição de 48 ton/ha de basalto alterado	113

Figura 10. Curvas de titulação potenciométrica pelo método da adição na determinação do pHo, para os três níveis de adubação nos tratamentos , sem adição de basalto alterado	114
Figura 11. Curvas de titulação potenciométrica pelo método da adição na determinação do pHo, para os três níveis de adubação nos tratamentos com adição de 16 ton/ha de basalto alterado.	115
Figura 12. Curvas de titulação potenciométrica pelo método da adição na determinação do pHo, para os três níveis de adubação nos tratamentos com adição de 32 ton/ha de basalto alterado.	116
Figura 13. Curvas de titulação potenciométrica pelo método da adição na determinação do pHo, para os três níveis de adubação nos tratamentos com adição de 48 ton/ha de basalto alterado.	117
Figura 14. Curvas de titulação potenciométrica pelo método contínuo na determinação do pHo das amostras atacadas com H_2O_2 para destruição da matéria orgânica, nos tratamentos sem adição de basalto alterado	119
Figura 15. Curvas de titulação potenciométrica pelo método contínuo na determinação do pHo para destruição da matéria orgânica, nos tratamentos com adição de 16 ton/ha de basalto alterado	120

- Figura 16. Curvas de titulação potenciométrica pelo método contínuo na determinação do pHo das amostras atacadas com H_2O para destruição da matéria orgânica, nos tratamentos com adição de 32 ton/ha de basalto alterado 121
- Figura 17. Curvas de titulação potenciométrica pelo método contínuo na determinação do pHo das amostras atacadas com H_2O para destruição da matéria orgânica, nos tratamentos com adição de 48 ton/ha de basalto alterado 122
- Figura 18. Curvas de titulação potenciométrica pelo método contínuo na determinação do pHo da amostra a_3 deferrificada após ataque com H_2O para destruição da matéria orgânica 123
- Figura 19. Ma - Curvas de titulação pelo método contínuo na determinação do pHo do basalto alterado; Mb - Curvas de titulação pelo método da adição para determinação do pHo do basalto alterado; Mc - Curvas de adsorção de K^+ e Cl^- em função do pH para o basalto alterado. 125
- Figura 20. Curvas de adsorção de K^+ e Cl^- em função do pH para determinação do ZPNC e o das amostras sem adição de basalto alterado 127
- Figura 21. Curvas de adsorção de K^+ e Cl^- em função do pH para determinação do ZPNC e σp das amostras com adição de 16 ton/ha de basalto alterado 128

Figura 22. Curvas de adsorção de K^+ e Cl^- em função do pH para determinação do ZPNC e σ_p das amostras com adição de 32 ton/ha de basalto alterado	129
Figura 23. Curvas de adsorção de K^+ e Cl^- em função do pH para determinação do ZPNC e σ_p das amostras com adição de 48 ton/ha de basalto alterado	130
Figura 24. Efeitos dos níveis de basalto alterado (a_0 , a_1 , a_2 e a_3) e doses de adubação (b_1 , b_2 e b_3) na retenção de K^+ por percolação de solução 0,01N KCl	144
Figura 25. Correlações entre a retenção de K^+ por percolação de solução 0,01N KCl e os teores de cálcio e matéria orgânica (a) e magnésio (b)	153

EFEITOS DA APLICAÇÃO DE BASALTO DE ALTERAÇÃO HIDROTERMAL SOBRE
AS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE UM LATOSSOLO VERMELHO ESCURO
RO TEXTURA ARENOSA MÉDIA.

ADEMERCIO ANTONIO PACCOLA

Orientador: Antonio Carlos de Teixeira Mendes

RESUMO

O presente trabalho constou de uma primeira parte
te referente ao estudo de processos de alteração de rochas basa
sálticas da formação Serra Geral no município de Botucatu, Esta
tado de São Paulo. Os resultados revelaram a existência de
processos de alteração metassomáticos hidrotermais nas regiões
de contato das lavas basálticas com o arenito eólico (cretáce
ceo) com recristalização de argilas constituídas predominanteme

mente por nontronita aparecendo ainda caolinitas desordenadas (fire-clays) e/ou haloisitas, bem como as zeólitas, analcima e estilbita.

O basalto alterado apresenta uma capacidade de troca catiônica de 80,04 meq/100g e a sua ocorrência em grandes jazidas próximas a regiões de solos pobres permite a sua utilização como um agente melhorador de solo.

A aplicação desse material em um solo de baixa fertilidade LEa, promoveu a elevação dos teores de cálcio e magnésio trocáveis, bem como de fósforo solúvel. As relações de atividades sofreram alterações no sentido do solo natural para a maior dose de aplicação de basalto alterado: RA_{Mg}^{Ca} de 6,56 a 4,08, RA_{Ca}^K de 0,220 a 0,319, RA_{Mg}^K de 1,72 a 1,13 e $RA_{(Ca+Mg)}^K$ de 0,258 à 0,312; as relações iônicas Mg^{2+}/Ca^{2+} de 0,20 à 0,50; $Ca^{2+}/cations$ totais de 0,12 a 0,22; os coeficientes de atividades Kc_{Mg}^K de 0,33 à 0,09, $Kc_{(Ca+Mg)}^K$ de 0,45 a 0,16.

Foram determinadas as superfícies específicas dos tratamentos que variaram de 102,5 a 139,9 m^2/g calculada pelo método da equação, e 83,9 a 115,0 m^2/g para a superfície medida pela adsorção de etileno glicol. Para o basalto alterado foram encontrados 559,8 m^2/g e 618,5 m^2/g respectivamente. A superfície de carga variável para o solo sem adição de basalto foi de 77,5 m^2/g em média, enquanto que para a maior dosagem do produto a média foi de 92,1 m^2/g .

A capacidade de troca catiônica do solo elevou-

se de 3,92 para 7,69 meq/100g de solo. A matéria orgânica no solo natural representa aproximadamente 50% da CTC total do solo, sendo entretanto, extremamente variável a sua capacidade de troca catiônica, oscilando entre 173,8 e 260,4 meq/100g de matéria orgânica. As cargas variáveis neste solo são sempre em maior número que as cargas permanentes, mesmo para os tratamentos com as maiores dosagens de basalto alterado. No presente trabalho foi proposto um método de determinação das cargas permanentes que apresenta resultados mais coerentes com a capacidade de troca de cátions para o solo em questão. O método baseia-se em valores de ΔpH em solos tratados por diálise ácida, através da equação:

$$\sigma_p \text{ meq/100g} = pH_{(CaCl_2)} - pH_{(H_2O)}$$

Os valores de pH_o para os solos cuja matéria orgânica foi destruída, foram sempre superiores aos correspondentes com matéria orgânica, mostrando que este componente tende a diminuir os valores de pH_o . A deferrificação, por outro lado, promoveu uma elevação do valor de pH_o , porém, situando-se em posição intermediária entre o solo natural e aquele em que a matéria orgânica foi destruída. Os óxidos de ferro tendem a elevar os valores de pH_o .

Em todos os casos os valores de ZPNC foram sempre inferiores à pH_o indicando a existência predominante de cargas permanentes negativas, que sofreram elevação com a adição de basalto alterado.

As mudanças positivas nas propriedades físico-químicas dos solos que receberam aplicações de doses crescentes de basalto alterado, bem como a elevação da fertilidade, permitiram a caracterização desse material como um melhorador de solo. A existência de grandes jazidas, bem como a sua distribuição geográfica próxima as áreas de ocorrência de solos pobres tornam mais promissora a viabilidade econômica de sua utilização.

EFFECT OF A HYDROTHERMAL ALTERATION BASALT APPLICATION ON A
DARK-RED-LATOSOLIC SOIL PHYSICAL-CHEMICAL PROPRIETIES.

ADEMERCIO ANTONIO PACCOLA

Orientador: Antonio Carlos Teixeira Mendes

SUMMARY

In the first part of the present work it was studied the weathering process of a basaltic rock founded at Serra Geral area, Botucatu, State of São Paulo. The results have shown a hydrothermal metassomatic weathering process with nontronite clay recrystalization, fire-clays and/or halloysites as well as zeolites: analcime and stilbite. The altered basalt presented a CTC value of 80.04 meq/100 g, occurring near poor soil areas allowing its use to improve soil properties. The application of this material in a poor LEa soil have in

creased the exchangeable calcium and magnesium contents and soluble phosphorus. Activity and ionic relationships as well as selectivity coefficients have been changed too. The specific surfaces calculated from the equation method ranged from 102.5 to 139.9 m^2/g . By using the etilene glicol method the values were founded between 83.9 to 115.0 m^2/g . The corresponding values for the weathered basalts were 559.8 and 618.6 m^2/g , respectively. The variable surface charge for soil without basalt addition was 77.5 m^2/g , whereas the average for the largest dose was 92.1 m^2/g . The CTC of the soil increased from 3.92 to 7.69 meq/100g. The organic watter of the natural soil was roughly 50% of total CTC, varying from 173.8 to 260.4 meq/100 g of organic matter. Variable charges of the soils were always larger than permanent charges. The present work have shown a permanent charge determination method with good results. The method was based on ΔpH values of the soil treated by acid dialysis through the equation:

$$\sigma_p \text{ meq/100g} = \text{pH}_{(\text{CaCl}_2)} - \text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})}$$

The determined pH_o values for soils with destructed organic matter were always higher than soils with ordinary organic matter content, being observed that this soil component have the tendency to decrease pH_o values. The deferrification promoted a pH_o elevation, reaching intermediate levels between natural and destructed organic matter soils. The iron oxides

tends to increase p_{Ho} values. ZPNC values were always lower than p_{Ho}, showing negative permanent charge, which increased with the addition of altered basalt. Favorable alterations on physical-chemical proprieties and the improvement of soil fertility allow to characterize the material as a soil conditioner. Large occurrence and strategic geographic distribution can promote an economic utilization of this material.

1. INTRODUÇÃO

As tentativas de busca de produtos e técnicas para melhoria das propriedades dos solos remontam a tempos históricos. Foi, porém, em 1840 que Liebig desenvolveu estudos mais científicos, com base em dados analíticos, recomendando o uso de cinzas como fonte de potássio para as plantas.

A aplicação de misturas de adubos em solos que recebem previamente calcário pode influenciar as relações entre os diversos íons adsorvidos e os da solução do solo. Evidentemente, de acordo com o equilíbrio estabelecido, alguns íons podem ser mais facilmente deslocados do complexo coloidal e, conseqüentemente, lixiviados com maior facilidade. Este fato é de real importância para o estudo das doses mais econômicas de fertilizantes e corretivos a serem empregados nos diversos solos.

Por outro lado, a absorção de nutrientes pelas plantas também está relacionada com as trocas iônicas nas superfícies dos colóides do solo. Estes componentes - argilas e

substâncias orgânicas - por suas propriedades e interações com outros constituintes do solo, representam um parâmetro fundamental que condiciona a boa textura e necessária estrutura, das quais depende a fertilidade físico-química e estrutural do solo.

O grau de dependência de adsorção de um íon em relação à concentração dos outros íons no solo ainda não está bem definido, pois muitos trabalhos a respeito conduzem, por vezes, a conclusões bastante divergentes.

Acredita-se que a integração entre as diversas áreas do conhecimento das ciências do solo possa fornecer subsídios valiosos para um melhor equacionamento e compreensão dessas discrepâncias de resultados.

Atualmente, com a expansão das áreas agrícolas têm sido utilizados solos com baixos teores de argila e matéria orgânica, mesmo para o cultivo de espécies mais exigentes tornando um tanto problemático o exercício da agricultura, pela falta de uma harmônica e eficiente relação de nutrientes para as plantas. Associada à baixa fertilidade natural desses solos, a distribuição irregular das precipitações pluviométricas agravam o problema, provocando frequentemente grandes perdas de nutrientes por lixiviação, como ainda "stress" hídrico por falta de umidade no solo.

Numa primeira etapa, este trabalho tem a finalidade de verificar a existência de um processo metassomático hidrotermal de alteração que atuou sobre rochas básicas da formaa

ção Serra Geral do Estado de São Paulo, a estabelecer a gênese das nontronitas que aparecem nessas condições.

No sentido de contribuir com alguns esclarecimentos sobre as questões anteriormente apresentadas, esta pesquisa tem o objetivo precípuo de verificar o comportamento desse material alterado de rochas basálticas, através de mudanças nas propriedades físico-químicas de um solo de textura arenosa na camada superficial e de baixa fertilidade.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Geologia e Solos

As primeiras referências que se tem conhecimento sobre os derrames de lavas basálticas no Brasil pertencem a DERBY (1896) e BRANNER (1896) estudando a decomposição dessas rochas.

HARRISON (1910) deu prosseguimento a essas pesquisas estudando o diabásio e suas crostas de alteração já observando a presença do quartzo nos produtos do intemperismo a acompanhada de perdas acentuadas em bases e sílica e acúmulo de óxidos de ferro e alumínio.

Estudos sobre a decomposição de basaltos na Bacia do Paraná foram executados por BAKER (1923) estabelecendo a associação entre o relevo e os solos provenientes dessas rochas.

MORAES REGO (1930) fazendo a caracterização petrográfica dos basaltos do Estado de São Paulo identificou o

plagioclásio cálcico e o piroxênio (augita) como minerais predominantes sendo rara a presença de olivina. GUIMARÃES (1933) também realizou estudos extensivos sobre rochas básicas do sul do Brasil.

KENNEDY (1933) considera os sills da Bacia do Paraná como basaltos de composição toleítica, ou seja, sem olivina, ocorrendo como essenciais o piroxênio augito e por vezes a pigeonita, o plagioclásio cálcico é geralmente a labradorita, associando-se quantidades variáveis de titano-magnetita e, como acessório escasso aparece a apatita e raramente a olivi-na.

A COMISSÃO INTERESTADUAL DA BACIA PARANÁ-URUGUAI (1964) reconhece várias corridas de lavas, separadas por camadas de arenitos inter-trapps, altamente metamorfizados pelo contato com as massas efusivas, e muitas vezes arrastados pelas ondas do magma, mascarando o hiato entre os derrames; texturas peculiares como a vítrea, amigdaloidal, macro e microgranular e o sistema de fraturas ou diaclases, caracterizam as diferentes corridas de lavas.

SCHNEIDER (1964) ressalta a ocorrência mais ou menos acentuada de quartzo, mencionando ainda a rara presença do rutilo. Como minerais secundários é comum a ocorrência de zeólitas, quartzo, calcita e clorita. RÜEGG (1975) estima que, além do quartzo, uma certa quantidade de feldspato potássico também está presente em nossos basaltos.

Os estudos sobre alterações hidrotermais sobre andesitos efetuados por BOCKHEIM e BALLARD (1975), encontraram

a cristobalita na fração silte dos solos e das rochas decompostas, assim como, DEER et alii (1966) encontraram-na em cavidades e poros das rochas na forma esferoidal também para o andesito sob alteração hidrotermal.

Para HAWKINS e ROY (1963) a analcima é sintetizada sob alteração hidrotermal de várias rochas ígneas com presença de magnésio.

Segundo BOCKHEIM e BALLARD (1975) nesse mesmo tipo de alteração a haloisita hidratada ($10 \text{ \AA}$) também está presente, contudo em pequenas quantidades.

ESPINDOLA (1979) estudando a pedogenese em áreas basálticas do Estado de São Paulo encontrou a cristobalita na rocha alterada da região de Jaú, sendo comum também a ocorrência tanto da haloisita como da methaloisita.

MONIZ e JACKSON (1967), estudando a Terra Roxa Estruturada, apresentaram como explicação para a estrutura em blocos deste solo, a hipótese de alteração hidrotermal prévia da rocha básica, conservando a estrutura da rocha original.

GALHEGO et alii (1979), em uma topossequência de solos no município de Botucatu também constatou a presença de methahaloisita em todos os perfis estudados.

GALHEGO e ESPINDOLA (1979) encontraram predominantemente caolinita e gibbsita no Latossol Roxo derivado do basalto, enquanto que no Litossol do basalto aparecem a caolinita mal cristalizada, a montmorilonita, pequenas quantidades de haloisita e traços de gibbsita.

EINSELE et alii (1980) demonstram que a intrusão de sills de basalto em sedimentos porosos provocam atividade hidrotermal, resultando alterações metassomáticas com formação de dolomita e calcita recristalizadas a altas temperaturas e também recristalização de minerais de argila.

BOCKEIM e BALLARD (1975) estudando solos provenientes de rochas sob alteração hidrotermal encontraram a montmorilonita e analcima como minerais predominantes.

Segundo KOONS et alii (1980) Co, Mn, Sc, Zn e em menor extensão Th e U são retidos pelos óxidos de Fe durante os primeiros estágios de alteração da diabase; Cr também pode ser retido nos estágios finais.

HEIN et alii (1979) constatou a presença de montmorilonita enriquecida de Fe em nódulos manganíferos, e que essas nontronitas continham relativamente abundantes quantidades de Cu, Zn e Mn.

HUMPHRIS e THOMPSON (1978) estudaram a mobilidade dos elementos traços durante a alteração hidrotermal de basaltos e concluíram que V, Y, Zr e Cr parecem não ser afetados por esse tipo de metassomatismo. Ainda, HUMPHRIS e THOMPSON (1978a), observaram que neste processo há uma perda maior de cálcio enquanto que o magnésio é relativamente mais retido.

GUTMANS (1943) e LEINZ (1949) também realizaram estudos extensivos sobre as rochas basálticas do sul do Brasil.

Estudos sobre a fração argila dos solos do Esta

do de São Paulo, através da técnica de raios-X foram amplamente executados por PAIVA NETTO (1949).

A maioria desses estudos sobre os produtos de alteração de tais rochas mencionam a ocorrência de processos de alteração com formação de caolinita, gibbsita e óxidos de ferro e alumínio. Entretanto, alguns autores como RAW e MATLEY (1943), ALLEN (1948), FRANCO (1952), fazem referencia a ocorrência localizada de argilas 2:1 na alteração de basaltos, sendo mais frequente o aparecimento da nontronita.

SINGER (1967) afirma que a riqueza em bases das rochas basálticas faz com que o primeiro produto de alteração seja a montmorilonita, cuja lixiviação a conduz para a formação da caolinita. MILLOT (1964) relata que nas alterações lateríticas há neoformações transitórias locais com presença de montmorilonita de caráter efêmero.

A nontronita foi identificada pela primeira vez por BERTHIER (1827). Em seguida COLLINS (1877) e NAGELSCHMILT (1938) caracterizaram-se como pertencente ao grupo da montmorilonita ou esmectita. No Projeto de Pesquisa nº 49 do American Petroleum Institute (1919), vários autores estudaram mineralogicamente muitos argilo-minerais dentre os quais a nontronita.

LAMEB e MARTIN (1955) estudando a composição e as propriedades usuais em engenharia de construção em solos compostos de diferentes argilo-minerais, observaram que um dos solos que continha nontronita apresentava maiores valores para plasticidade, impermeabilidade e compressibilidade. No Brasil

numerosas são as ocorrências de argilas nontroníticas. Algumas dessas ocorrências são resultantes da alteração de rochas basálticas, que se espalham pela bacia dos rios Paraná e Uruguai (LEINS, 1949). Outras são decorrentes de alteração de rochas ultrabásicas ferro-magnesianas ou de tufos vulcânicos.

As nontronitas provenientes de alteração de basaltos do Brasil tiveram sua presença identificada por LEINZ (1949); PAIVA NETTO (1949), FRANCO (1952), ALMEIDA (1956), RUIZ (1961 e 1962), GUIMARÃES (1964), GUIDICINI e CAMPOS (1968), LADEIRA e ALVES DE BRITO (1968) e ZANDONADI (1972).

A ocorrência de argilo-minerais montmoriloniticos provenientes da decomposição de basaltos foi identificada em outras partes do mundo, como no Hawaii por SHERMAN e UEHARA (1956), na Inglaterra por SMITH (1959 e 1960), na Ilha de Rhum por RAGG e BALL (1964), na Índia por SARBADHIKARI e BHATTACHERJEE (1966) e nos U.S.A. por ALLEN e SCHEID (1946).

SOUZA SANTOS e RUIZ (1962 e 1963) estudaram a composição mineralógica de argilas de cor verde que ocorrem nas rochas basálticas das barragens de Barra Bonita e Bariri, no Estado de São Paulo. Segundo ZANDONADI (1972) até aquela data não se conheciam jazidas economicamente exploráveis de nontronitas provenientes da alteração de rochas basálticas.

As nontronitas provenientes de rochas ultrabásicas ferro-magnesianas foram estudadas por HASUI (1969), LACOURT (1934), BARBOSA (1934 e 1936), LEONARDOS (1956), FROES DE ABREU (1960), GUIMARÃES (1955 e 1964), ZANDONADI (1972) e PACCOLA (1980).

Segundo vários autores RAW e MATLEY (1943), ALLEN e SCHIED (1946), ALLEN (1948), FRANCO (1952), SOUZA SANTOS e RUIZ (1963) a nontronita ocorre em meios confinados, ao nível da rocha, porém sempre relacionada especialmente aos basaltos vesiculares ou amigdaloidais, juntamente com zeolitas, quartzo e calcita preenchendo as cavidades.

NOVAC e ^{V V}CICEL (1978) estudando a dissolução de smectitas em ácido clorídrico, observou que as nontronitas são muito mais solúveis que as montmorilonitas e, portanto, fornecem mais sílica para a solução.

Em alteração de anfibolitos, PACCOLA (1980) encontrou a nontronita proveniente da alteração dos anfibólios enquanto que a montmorilonita-AL e a caolinita eram provenientes dos feldspatos em ambiente confinado. No mesmo material verificou que o cálcio e o magnésio eram os ions mais evacuados do sistema durante o intemperismo, enquanto que o potássio permanecia constante neste processo.

Os derrames superficiais de efusivas encontram-se superpostos uns aos outros ou separados por espessuras variadas de arenito eólico, não ocorrendo, contudo, simultaneamente no mesmo local ALMEIDA (1964).

Os coloides do solo, argilas e substâncias húmicas em suas quantidades e interações com outros componentes do solo, representam um parâmetro fundamental que condiciona a boa textura e necessária estrutura, das quais depende a fertilidade físico-química do solo ROTINI (1978).

MALQUORI (1978) fazendo uma revisão das pesquisas sobre a natureza mineralógica dos colóides dos solos da Itália, mostra a predominância de minerais do grupo da montmorilonita em regiões de vulcanismo básico, enquanto que a caolinita, illita e clorita são mais frequentes em regiões de vulcanismo ácido.

No Brasil e em solos bem drenados das regiões intertropicais úmidas, um grande número de autores, MOHR e VAN BAREN (1954), COLLIER (1961), MONIZ et alii (1973), ESPINDOLA (1973), QUEIROZ NETTO (1969) e GALHEGO e ESPINDOLA (1975) constataram a predominância absoluta da caolinita seguida da gibbsita na fração argila. Associados a esses dois minerais de argila encontram-se, invariavelmente, quantidades apreciáveis de óxidos de ferro, alumínio e sílica amorfos e cristalinos (LOTTI e RIFFALDI, 1978).

GALHEGO e ESPINDOLA (1975) estudando a mineralogia de latossolos do município de Botucatu, encontraram a predominância de caolinita (7,5%) seguida da gibbsita (6,5%) na fração argila do Latossol Vermelho Escuro fase arenosa.

DEMATTE (1974) obteve teores de 1,2% para os óxidos de ferro livre, também para o LEa no município de Lençóis Paulista.

2.2. Físico-Química de Solos e de Argilas

PIERI (1977) estudou o melhoramento experimental da C.T.C. de solos arenosos do Senegal, através da adição

de matéria orgânica, de goethita e fosfato monocálcico. Os resultados mostraram que a adição de goethita mais fosfato foi superior à matéria orgânica para elevação da C.T.C. e, concluindo afirma que os resultados poderiam ser ainda mais positivos com a utilização de outros materiais.

Muitas vezes os sítios de adsorção da goethita por fosfato estão bloqueados por grupamentos silanois (Si-OH_n) fortemente fixados sobre as superfícies adsorventes e que não são geradoras de cargas como os ions fosfatos. Assim somente concentrações muito altas de fósforo na solução do solo podem liberar os sítios para a adsorção de fósforo (OBIHARA e RUSSEL, 1972).

Segundo ALLISON (1973), a textura e em definitivo a quantidade de colóides minerais é que determinam o nível de equilíbrio da matéria orgânica no solo em sistema de cultivo.

A aplicação de produtos visando a melhoria das propriedades físicas dos solos tem sido objeto de estudo de vários pesquisadores, WILLIANS et alii (1967), GABRIELS et alii (1973), STEFANSON (1973). A utilização de PVA por PABLOS e SILVA (1975) revelou efeitos benéficos nas propriedades físicas do solo.

As variações de umidade do solo alteram significativamente as relações iônicas da solução do solo. Especifica^{mente} para $\text{Mg}^{+2}/\text{Ca}^{+2}$ e $\text{Ca}^{+2}/\text{cations}$ totais podem produzir condições adversas para o crescimento de algumas plantas se atin-

girem valores maiores que 1,0 para ambas, ou caiam abaixo de 0,10 para Mg^{+2}/Ca^{+2} e 0,15 para $Ca^{+2}/\text{cations totais}$ (CARTER et alii, 1979).

CHOPART e NICOU (1976) afirmam que a mecanização do solo modifica de uma certa forma, favoravelmente, todas as características para o enraizamento das plantas. O fenômeno é mais ou menos intenso em função das espécies cultivadas e da qualidade da mecanização, sendo que os efeitos sobre a parte aérea está em relação com este melhoramento do sistema radicular e que a parte vegetativa e os rendimentos são aumentados de 20 a 100% devido a uma melhor absorção de água e minerais.

Trabalhos realizados pelo IRAT (1975) concluíram que há um efeito muito positivo da matéria orgânica nas propriedades físico-químicas e biológicas dos solos, efeitos esses que se traduzem por aumentos de rendimentos agrícolas e manutenção da fertilidade do solo.

As reações físico-químicas dos solos estão relacionadas com as propriedades mineralógicas da fração argila e com a matéria orgânica. Nos solos de clima temperado que apresentam características mineralógicas diferentes dos nossos, tem sido admitida a existência de dois tipos de cargas: a permanente e a dependente de pH (McLEAN e BITTENCOURT, 1974).

Os solos brasileiros por sua vez, apresentam mais frequentemente, a fração argila constituída principalmente de caolinita, gibbsita e óxidos hidratados de Fe e Al em diferentes graus de cristalinidade; algumas vezes aparecem vermi

culita e ilita em pequenas proporções (ABRUNA et alii, 1964; ESPINDOLA e GALHEGO, 1975).

Os óxidos hidratados, principalmente os amorfos, apresentam propriedades de troca iônica atuando como componente importante na C.T.C. dos solos determinando predominantemente cargas dependentes de pH, podendo ser de caráter anfotérico (REEWIJK e VILLIERS, 1968).

Devido a essa alta predominância de cargas dependentes de pH em nossas condições, pode-se esperar um comportamento diferente daquele apresentado pelos solos de clima temperado com predominância de argilas do tipo 2:1, pois segundo McLEAN (1971) as cargas permanentes apresentam alta afinidade para ions bivalentes, enquanto as dependentes de pH preferem os ions monovalentes.

Segundo PIERI (1977) a C.T.C. do solo é produzida por dois fatores, sendo correspondente respectivamente à superfície específica e a densidade de carga líquida dessa superfície. As teorias básicas sobre as propriedades das superfícies dos colóides do solo foram largamente estudadas por VAN OLPHEN (1962), WIKLANDER (1946, 1948, 1951, 1965, 1970, 1974), JENSEN (1975), UEHARA e GILLMAN (1980), VAN RAIJ e PEECH (1972).

O trabalho de PIERI (1976), mostra a elevação da capacidade de troca de cations do solo com a aplicação de óxidos de Fe e Fosfatos, bem como preconiza a adição de matéria orgânica, como agente melhorador dos solos. EDMEADES e JUDD (1980) encontraram também uma elevação da C.T.C. em vá-

rios solos através da aplicação de calcáreo, ocorrendo, porém, uma consequente alteração nas características de seletividade dos colóides do solo, sendo aumentada a relação $K_s^{\text{Ca}}_{\text{Mg}}$ e diminuindo a disponibilidade do potássio. Vários autores procuraram tratar do estudo da lixiviação de ions em colunas de solo (BERG e THOMAS, 1959; MARTINI, 1966) e, visando a avaliação da seletividade apresentada pelos diferentes colóides do solo, CARSON e DIXON (1972), JENSEN (1975) e RICH (1968) realizaram trabalhos de talhados no assunto.

No Brasil, onde os solos são normalmente ácidos, é usual a aplicação de calcáreo, com a finalidade de se corrigir o pH e fornecer Ca e Mg para os vegetais (IGUE et alii, 1970; LEITE et alii, 1970; MASCARENHAS et alii, 1970). Entretanto, alguns estudos mostram que o cálcio tem um efeito significativo no deslocamento do potássio, fazendo com que o ion seja lixiviado com maior facilidade (LEITE et alii, 1970; TELLA et alii, 1970; VERDADE et alii, 1966). Por outro lado, tem-se verificado que o cálcio e o magnésio são retidos relativamente com menor energia que o potássio, em solos altamente intemperizados. O conhecimento desses comportamentos iônicos além de mostrarem as condições com que certos cátions são lixiviados, refletem também aspectos relacionados com a concentração salina da solução do solo, que em muitos casos pode também causar danos às plantas (IGUE et alii, 1970; MASCARENHAS et alii, 1970; MIYASAKA et alii, 1966).

Segundo HERBILLON et alii (1977) as superfícies

ativas da fração mineral criadas pelos processos de formação dos solos são classificadas em duas categorias: (i) superfícies de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio que exibem forte afinidade por sílica solúvel, e (ii) superfícies de minerais silicatados que fornecem sílica à solução do solo num processo de intemperismo.

Os colóides inorgânicos não cristalinos do solo, óxidos de ferro, alumínio, manganês e sílica, mesmo em pequenas quantidades são capazes de explicar uma vasta gama de ação da evolução pedogenética sobre o comportamento físico-químico do solo e, em última análise sobre a nutrição mineral das plantas (RIFFALDI e LOTTI, 1978).

Os latossolos húmicos altamente intemperizados são normalmente pobres em sílica solúvel e, a aplicação de silico de cálcio promoveu aumentos anuais na produção de cana-de-açúcar por um período de seis anos consecutivos (ROSS et alii, 1974; GASCHO e ANDREIS, 1974).

A fixação de fosfatos pelos solos pode ser reduzida pela presença de compostos húmicos que formam, tanto com o fosfato como com os colóides do solo complexos estáveis evitando a fixação do fósforo (GAUR, 1969).

Nos solos tropicais, onde a fração argila é constituída predominantemente por caolinita e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio a C.T.C. é devida em grande parte pelos constituintes orgânicos do solo (ROLE DE LA MATIERE ORGANIQUE DANS LA FERTILITE DU SOL, s.a., 1975).

ALEXIADES e JACKSON (1965) usaram a capacidade de troca de cations medida pela quantidade de calcio deslocado por magnésio (C.T.C. Ca/Mg) e a C.T.C. medida pelo K deslocado por NH_4 (C.T.C. K/ NH_4) para calcular os teores de esmectita e vermiculita. A determinação da C.T.C. pelo método do azul de metileno (HANG e BRINDLEY, 1970; PAIVA NETTO e PACCOLA, 1974) e com Ca/Mg e K/ NH_4 fez parte dos estudos quantitativos de componentes de argilas realizados por CHU et alii (1977) e CHU e JOHNSON (1979).

A C.T.C. Ca/Mg e C.T.C. pelo azul de metileno (C.T.C. AM) é quase idêntica para montmorilonita mas difere grandemente para vermiculita onde C.T.C. AM é menor ainda que a C.T.C. K/ NH_4 devido à natureza da molécula do azul de metileno que possui $17,0 \times 7,6 \times 3,3 \text{ \AA}$ (HANG e BRINDLEY, 1970), podendo acomodar-se nas intercamadas da montmorilonita mas não na vermiculita medindo apenas a sua superfície externa (CHU e JOHNSON, 1979). Geis de aluminosílica também diferem grandemente em valores de C.T.C. com o cation empregado (CHU e JOHNSON, 1979).

As argilas montmoriloníticas apresentam um fenômeno denominado histerese de troca catiônica que depende da composição da fase sólida e do pH do meio. Esta irreversibilidade de deslocamento iônico não estequiométrica envolve os grupos hidróxilos das argilas e compostos de hidróxidos de alumínio (MAES e CREMERS, 1975).

VAN BLADEL e LAUDELOUT (1967) descrevem em termos práticos que o efeito de histerese é consequência de dispersão

são imperfeita de argilas floculadas por cations divalentes, tornando certos sítios de troca inacessíveis.

Vários autores tem se empenhado em determinar a acidez total titulável e acidez trocável de argilas e solos ácidos (COLEMAN et alii, 1964; COLEMAN e THOMAS, 1964; DE VILLIERS e JACKSON, 1967; DE WAN e RICH, 1979).

SCHWERTMANN e JACKSON (1963) e VIOLANTE e VIOLANTE (1973), mostraram que a titulação potenciométrica contínua permite a determinação quantitativa dos ions hidrogênio e alumínio e, em presença de eletrolitos, é possível distinguir-se o alumínio trocável daquele não trocável.

Os complexos $Al(OH)_x$ - montmorilonita são muito estáveis, quando uma pequena quantidade de hidróxido de alumínio está presente e o pH se mantém abaixo de 7,0 (HSU, 1968).

As curvas de titulação potenciométrica de H-Al-argilas em presença de eletrólitos mostram tres tampões. O primeiro e o segundo são devidos a titulação dos ions H_3O^+ e $Al(H_2O)_6^{3+}$ (VIOLANTE e VIOLANTE, 1980) e o terceiro tampão, entre pH 5,5 e 8,2, foi atribuído a polímeros básicos de alumínio por SCHWERTMANN e JACKSON (1963 e 1964), e a um complexo alumínio-silicato por SAWHNEY e FRINK (1966). De acordo com MAY (1973) este tampão é devido a hidróxilas em arestas quebradas

Recentemente VIOLANTE e VIOLANTE (1973 e 1978) demonstraram que a quantidade deste ácido fraco permanece pratica

mente constante por um longo tempo após a indução de decomposição de argilas por ácido, enquanto que o contínuo aumento deste terceiro tampão durante o envelhecimento é devido aos polímeros, apenas quando o Al^{+3} constitui predominância entre os ions trocáveis.

A acidez titulável total é significativamente influenciada pela distribuição do hidróxido de alumínio nos espaços interlamelares. É possível que com o envelhecimento desses complexos, particularmente os ions alumínios das intercamadas, se tornem muito fixados e, conseqüentemente não possam ser neutralizados pela titulação. O pH da solução externa aumenta até 8,0 sem que o alumínio nas argilas seja completamente neutralizados a $Al(OH)_3$ (SAWHNEY, 1968 e HSU, 1968).

Segundo JACKSON (1963) e HSU e BATES (1964) a cristalização dos hidróxidos de alumínio diminuem o seu ponto isoelétrico, com conseqüente perda de cargas positivas. Estes cristais, porém, permanecem distantes das superfícies das argilas, e não influenciam no valor da acidez titulável total (VIOLANTE e VIOLANTE, 1978).

A capacidade de troca de cations de solos medida a diferentes valores de pH aumenta, especialmente no intervalo de pH 5 a 8 (COLEMAN et alii, 1959; PRATT e BLAIR, 1962; THOMAS, 1960; GESSA et alii, 1978).

Em horizontes superficiais, a presença da matéria orgânica contribui em parte para o caráter ácido-fraco. Em sub-solos, contudo, são os colóides minerais os responsáveis pe

la capacidade tampão (COLEMAN e CRAIG, 1967). Em certas condições, os sesquióxidos podem estar associados com a argila e os sítios de troca encontram-se bloqueados a pH baixo e intermediário e podem tornarem-se livres com a adição de bases (RICH e OBENSHAIN, 1955).

Em seus estudos sobre titulação de colóides de solos, DIXIT (1979) concluiu que um Luvisol possuía uma baixa capacidade tampão quando comparado a um Hapludalf, o que possivelmente se devia ao conteúdo mais baixo de alumínio no Luvisol, sendo titulado rapidamente. Em um Tropudalf do Brasil não encontrou o segundo ponto de inflexão das curvas muito nítido, devido a contínua neutralização de Al e Fe, presentes em grandes quantidades. Comparando os métodos de adição e de titulação contínua, encontrou valores de pH mais baixos, com o primeiro método, para os horizontes mais superficiais de um Hapludalf.

KINNIBURGH et alii (1975) estudando as propriedades dos hidróxidos de Fe e Al concluiu que há uma adsorção preferencial, desses geis, por Ca e Sr em relação ao Na, mesmo em concentrações elevadas deste último, sendo que as frações de Ca e Sr adsorvidas dependem principalmente do pH.

TARZI e PROTZ (1979) usando a técnica de microanálise eletrônica obtiveram resultados evidenciando que com a evolução do intemperismo da biotita há um aumento na seletividade por potássio adsorvido predominantemente nas bordas das partículas de biotita alterada.

De um modo geral a troca de cations em minerais

de argila segue a ordem da série liotrópica, tanto para ions monovalentes como para os polivalentes (GIESEKING e JENNY, 1936).

COLEMAN e PEECH (1954) estudando a atividade iônica e a pressão osmótica em suspensões de argila observaram que há uma seletividade na montmorilonita para adsorção dos diversos ions estudados.

Na Índia estudos de SINGH et alii (1979) mostraram que argilas bentoníticas formaram uma barreira subsuperficial efetiva para a redução das perdas de água por percolação, resultando em significativos aumentos na produção.

COLEMAN e MEHLICH (1949) observaram que baixas relações troca de cations/troca de anions estão associadas à altas fixações de fosfatos pelos solos.

Solos preparados por eletrodialise e por tratamento com ácido acético apresentam quantidades diferentes de cations não trocáveis, quando os solos - H são colocados a reagir com H-resina e também com solução de CaCl_2 0,01 M à 80°C (GHOSH, 1977).

A absorção de cálcio, potássio e magnésio pela alfafa foi independente do nível de salinidade dos tratamentos; o sódio e o cloreto, ao contrário foram fortemente influnciados pelas concentrações salinas (SHALHEVET e BERNSTEIN, 1968).

LEE e WIDDOWSON (1977), estudando o potássio em solos derivados de cinzas vulcânicas, constatou a existência de correlação significativa entre o teor de K^+ trocável e teor de potássio total o que sugere uma rápida remoção do potássio trocá-

vel do sistema.

As formas de potássio no solo tem sido examinadas por um grande número de trabalhos em termos de quantidade e intensidade, através do uso das relações K/Ca, na forma Q/I (BECKETT, 1964b; BECKETT e NAFADY, 1967 e 1968).

A maioria dos solos provenientes de cinzas vulcânicas exibem semelhantes quantidades de K, contudo, algumas variações entre as formas trocáveis e não-trocáveis são obtidas (LEE e WIDDOWSON, 1977).

Recentemente, a atividade dos ions na solução do solo, a habilidade do solo em manter esta atividade e preferencialmente as relações de atividade, tem sido consideradas como importantes fatores para avaliação da absorção de nutrientes pelas plantas. A lei das relações de Schofield requer que as condições dos cations, mantidas no interior da dupla camada, não sejam alteradas pelas mudanças na composição da solução do solo. Assim, $a_K \cdot a_{Ca}^{-1/2}$ depende da quantidade relativa dos dois ions e da densidade de carga das superfícies de troca, mas independe da concentração da solução do solo e nem do teor de umidade do mesmo. Essa lei não pode ser aplicada à duas condições básicas do solo: (i) em sistemas onde a concentração da solução externa é suficientemente alta, ou a densidade de carga do complexo trocador é muito baixa. Neste caso uma apreciãvel concentração de anions estará no interior da dupla camada; (ii) sistemas onde um dos ions considerados é preso em sítios específicos (NAFADY, 1972).

Num sistema em equilíbrio a energia livre molar parcial de um constituinte é constante. Consequentemente para uma argila em equilíbrio com a solução, $RT \ln (a_K \cdot a_{Ca}^{-1/2})$ é proporcional a diferença entre a energia livre do K^+ e do Ca^{+2} adsorvidos à fase trocadora (JENSEN, 1973b). Para BOLT (1960), tres tipos de interações podem ser distinguidas: interações coulombianas, interações específicas entre ions e colóides e, interação entre os ions, sendo esta última quase sempre negligível.

A inclinação da porção linear das isotermas de adsorção de K^+ em relação ao Ca^{+2} tem sido designada como capacidade de potencial tampão (PBC) e a intersecção da curva com o eixo das abcissas é referida como a relação de atividade em equilíbrio AR_O^K . Neste ponto a superfície de troca nem perde nem ganha potássio da solução próxima (LEE e WIDDOWSON, 1977). A transformação logarítmica do AR_O^K ($pK - 1/2 pCa$) tem sido correlacionada com a absorção de potássio pelas plantas em vários trabalhos (ACQUAYE et alii, 1967; ADDISCOT, 1970; BRADFIELD, 1969; GRAHAM e FOX, 1969 e MOSS e COULTER, 1964).

O potássio trocável não apresenta correlação com o teor de carbono e/ou com a C.T.C. em alguns solos tropicais estudados por LEE e WIDDOWSON (1977) e segundo BLAKEMORE (1973) o potássio trocável em solos tropicais perde-se tão rapidamente por lixiviação ou é absorvido pelas plantas, que o desenvolvimento de relações com outras formas mais estáveis seria preconizado.

BOYER (1972) não encontrou respostas, em níveis

gerais, para K^+ não trocável em solos tropicais considerando, entretanto, que os métodos empregados para sua avaliação não podem ser generalizados.

NAFADY (1972) estudando no Egito, solos frequentemente fertilizados com K e solos não fertilizados, observou que ambos obedecem a lei das relações, e também que Q/I depende da C.T.C. e da extensão de superfície de troca; observou ainda que a secagem do solo ao ar, a fixação de K e a fertilização não afetaram as relações Q/I do solo e, demonstrou que os solos empobrecidos fixam mais K^+ e o cedem em menor quantidade que os solos enriquecidos.

SCHOFIELD e TAYLOR (1955) e BECKETT (1964a, 1965) mostraram que a relação Ca^{+2}/Mg^{+2} não tem efeito sobre o equilíbrio entre K^+ ou H^+ e $(Ca^{+2} + Mg^{+2})$, o que torna conveniente a utilização da combinação de $(Ca^{+2} + Mg^{+2})$ e tratá-los como um único íon.

BOLT (1955) estabeleceu que se as forças de atração entre as superfícies de troca e a solução próxima não são específicas os valores da constante de troca de Gapon (Kg) é independente da natureza do cation considerado. Porém se qualquer atração específica se fizer presente, então os valores de Kg diferirão para os diversos ions envolvidos.

BECKETT e NAFADY (1967) sugeriram que os sítios normais de adsorção de ions K^+ estão presentes nas superfícies planares das placas de argila e os sítios específicos estão situados nos bordos e espaços interlemelares. Devido estes K^+ -

sítios específicos, as isotermas de troca entre K^+ e $(Ca^{+2} + Mg^{+2})$, consistem-se de duas partes: (i) uma parte mais elevada linear correspondendo a troca não específica e, (ii) uma parte curva mais baixa de troca nos sítios específicos (NAFADY, 1972).

BECKETT (1964c) mostrou que a parte superior linear da curva é descrita pela equação de Gapon e a parte curva inferior, é confirmada pelas equações de Langmir e Gapon mas com um Kg de maior valor indicando uma afinidade por K^+ comparado com outros ions como Ca^{+2} , Mg^{+2} e Na^+ . NYE et alii (1961) também encontraram que, em baixas concentrações, o K^+ é fortemente retido à fase sólida do solo.

No entender de BECKETT e NAFADY (1969) as relações de atividade são mais apropriadas para estabelecer medidas práticas de disponibilidade de um nutriente em particular, quando este encontra-se em deficiência ou próximo a ela, e sua adsorção é controlada principalmente pela quantidade ou potencial químico do elemento, do que quando está em suprimento adequado onde sua absorção é limitada por deficiências em outros aspectos como o desenvolvimento radicular, a umidade do solo, etc.

Os decréscimos nos valores de AR (relações de atividades) pela remoção de uma certa quantidade de K^+ , serão menores em um solo que contém muito potássio lábil do que em outro com pequenas quantidades (NAFADY, 1972).

Em seus estudos sobre as aproximações termodinâmicas de Argensinger, JENSEN (1973a) observou que as constan

tes termodinâmicas de equilíbrio e os coeficientes individuais de atividade para cations adsorvidos são frequentemente calculados com base em uma simples isoterma de adsorção que nem sempre é determinada a uma mesma força iônica. Neste mesmo trabalho encontrou diferentes isotermas, utilizando soluções de diferentes forças iônicas, tanto para caolinita como para montmorilonita. Contudo os coeficientes de seletividade entre Ca^{+2} e K^{+} foram semelhantes em todas concentrações de soluções, porém diferentes entre os minerais.

NAFADY (1972) encontrou valores semelhantes para adsorção ou dessorção do K^{+} utilizando tres soluções de diferentes concentrações e mesmo em distintas relações solo-solução.

As cargas das superfícies das partículas de minerais de argila do solo, ou são provenientes dos defeitos no interior de estrutura, e são chamadas cargas permanentes, ou são consequência da adsorção dos ions H^{+} e OH^{-} determinada pelo potencial iônico e neste caso chamadas cargas dependentes de pH (UEHARA e GILLMAN, 1980). Segundo DAVIDTZ e SUMNER (1965) muitas cargas nas superfícies dos minerais de argila encontram-se bloqueadas pelo recobrimento com óxidos de ferro que são responsáveis pelo comportamento anômalo dos solos ferralíticos na variação de suas quantidades de cargas positivas e negativas quando sofrem deferrificação.

Da mesma forma a matéria orgânica também pode associar-se às partículas coloidais do solo e da sua interação pode resultar variações no balanço de cargas do solo. Tanto as

cargas devidas aos óxidos de ferro como aquelas pertencentes a matéria orgânica são dependentes de pH (VAN OLFEN, 1962).

JENSEN (1973) distingue dois tipos de cargas no solo e as denominam de coulombianas e não coulombianas, estas também chamadas de específicas. Afirmam ainda que as cargas coulombianas estão sempre presentes, enquanto que as específicas podem ou não existirem no solo.

KAPOOR e GOSWAMI (1978), estudando as cargas permanentes e pH-dependentes na vermiculita dioctaedral, encontraram valores mais elevados para a acidez titulável do que para acidez trocável com 1N NaCl. A diferença foi atribuída a cargas pH dependentes não trocáveis. Afirmam também que ions de alumínio na forma básica e na forma octaedral e unidades Si-O-Al expostas nas superfícies laterais dos cristais de argila devida as terminações das placas tem sido consideradas como componentes pH dependentes da C.T.C.

A acidez extraível por sal não tamponado foi considerada por COLEMAN et alii (1959) e muitos outros autores como cargas permanentes da C.T.C. causadas por trocas isomorfas na estrutura dos silicatos. E, a acidez remanescente após lavagem com sal neutro, tomada como medida das cargas dependentes de pH.

SCHWERTMAN e JACKSON (1964) observaram tres estágios de efeito tampão, representando os ions H^+ , Al^{3+} e hidroxi-Al, nas curvas de titulação de pH em montmorilonita e vermiculita. Encontraram também que a maior parte dos ions hidroxi-Al, não podem ser extraídos por sal neutro.

A acidez trocável que corresponde as cargas de troca isomorfas levou MITRA e KAPOOR (1969) a acreditar que a acidez extraída por sal neutro não tamponado pode ser considerada como medida das cargas permanentes da CTC.

Estudos posteriores de KAPOOR (1972) sugeriram que dependendo do pH do sistema, a fração função ácida não tro cável componente das cargas pH dependente podem ser devidas ao alumínio octaedral exposto ou unidades SiO-Al ambos contendo alguma carga residual nas terminações da estrutura.

É sabido que o hidróxido de alumínio sofre poli merização e que forma intercamadas com argilas (RICH, 1968; SHEN e RICH, 1962; COLEMAN e THOMAS, 1964) não sendo extraível com sal neutro devido a interação de suas cargas positivas com os sítios de troca das argilas que são assim bloqueadas para a adsorção de outros ions (HSU e RICH, 1960; SCHWERTMANN e JACKSON, 1964). O grau com que estes sítios são bloqueados depende da quantidade de sesquióxidos livres presentes e também da den sidade de carga das argilas silicatadas; assim a acidez deslocada por sal neutro não pode ser considerada como o valor das cargas de troca isomorfa (KAPOOR e GOSWAMI, 1978).

Os colóides do solo podem ser classificados, do ponto de vista de suas características eletroquímicas, em dois grandes grupos (Van OLFFEN, 1962): (i) colóides com cargas elê tricas constante. É o caso das argilas silicatadas onde as car gas provêm de substituição isomorfas no interior das unidades cristalográficas fundamentais que se manifestam na superfície do colóide e são independentes das condições do meio; (ii) co

lôides de cargas variáveis que possuem características diferentes. Os sesquióxidos e de um certo modo a caolinita e a matéria orgânica, são colóides cujas cargas elétricas provêm da adsorção de ions à suas superfícies e que lhes determinam o potencial.

Estas cargas são dependentes da concentração eletrolítica do meio e sob condições naturais os ions H^+ e OH^- estabelecem uma regra essencial e lhes determinam o potencial.

Segundo PIERI (1977) a fórmula que exprime a carga por unidade de superfície, ou densidade de carga, para este último tipo de colóide é:

$$\Gamma = F (\Gamma H^+ - \Gamma OH^-) \quad (1)$$

onde:

Γ = densidade de carga.

F = constante de Faraday.

ΓH^+ e ΓOH^- = quantidade de ions H^+ e OH^- adsorvidos por unidade de superfície.

Por definição o ponto de carga zero (ZPC ou pHo) é obtido por $\sigma = 0$ e em valores de pH por:

$$ZPC = \log \frac{1}{H_0^+} \quad (2)$$

e como normalmente os solos encontram-se como um meio diluído e, uma vez que o potencial de superfície é fraco, a equação (1) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\sigma = \frac{K\epsilon}{4\pi} \frac{RT}{F} \ln \frac{H^+}{H_0^+} \quad (3)$$

e através da equação (2) chegamos a:

$$\sigma = \frac{K\epsilon}{4\pi} 0,059 (ZPC - pH) \quad (4)$$

onde K é um coeficiente em função da concentração eletrolítica do meio, ϵ é a constante dielétrica do meio e pH é o do solo (PIERI, 1977).

De acordo com VAN RAIJ e PEECH (1972) e UEHARA e GILLMAN (1980a) a equação de Gouy-Chapman para as cargas variáveis tem a seguinte forma:

$$\sigma_v = \left(\frac{2\eta\epsilon kT}{\pi} \right)^{1/2} \cdot \sinh \frac{ze}{2kT} \psi_0 \quad (5)$$

onde:

η = concentração da solução em ions/cm³.

k = constante de Stefan-Boltzman.

ψ_0 = potencial elétrico da superfície.

Para VAN RAIJ e PEECH (1972) esta equação da forma como foi proposta, leva a resultados absurdamente altos para potenciais de superfície elevados. Assim a teoria de Stern da dupla camada representa melhor o fenômeno: $\sigma_T = \sigma_1 + \sigma_2$ sendo:

$$\sigma_1 = \frac{N_1 ze}{1 + (NA \partial / M\eta) \exp -(ze \psi \delta + \phi) / kT} \quad (6)$$

onde:

z = valência do ion.

e = carga do eletron em estat coulomb.

N_1 = nº de sítios viáveis para adsorção de íons

N_A = número de Avogrado.

ϑ = densidade do solvente.

M = peso molecular do solvente.

ψ_δ = potencial elétrico na ligação entre a camada de Stern e camada difusa.

ϕ = termo relativo a energia de adsorção específica de ions pela superfície.

η = concentração da solução em equilíbrio em ions/cm³.

A carga na camada difusa σ_2 é dada pela teoria de Gouy e Chapman, mas com referência ao potencial de Stern em vez de potencial de superfície:

$$\sigma_2 = (2 n \epsilon k T / \pi)^{1/2} \sinh(z e \psi_\delta) / 2 k T \quad (7)$$

Para esses mesmos autores ainda, a carga de superfície pode também ser dada pela equação abaixo, através de uma condensação:

$$\sigma = (\epsilon' / 4 \pi \delta) \cdot (\psi_0 - \psi_\delta) \quad (8)$$

onde:

ϵ' = constante dielétrica média no meio da camada

da de Stern.

δ = espessura da camada de Stern.

Contudo, alguns problemas inerentes à teoria de Stern advêm do fato que N_1 , ϵ' e δ não são conhecidos sendo necessário atribuir-lhes valores aproximados e ajustá-los por observações experimentais.

Entretanto, UEHARA e GILMAN (1980a), obtiveram algumas transformações da equação original de Gouy e Chapman considerando que os ions que determinam o potencial são H^+ e OH^- , ϕ é relacionado à H^+ pela equação do tipo Nernst através da expressão:

$$\phi_0 = \frac{kT}{e} \ln \frac{H^+}{H_0^+} \quad (9)$$

onde:

H_0^+ = atividade do ion H^+ quando $\phi = 0$.

Assim na ausência de adsorção específica obtemos a seguinte equação para cargas variáveis:

$$\sigma_v = \left(\frac{2n\epsilon kT}{\pi} \right)^{1/2} \sinh 1,15 z (pH_0 - pH) \quad (10)$$

Para o caso de qualquer eletrólito 1:1 e para pH com valores distantes uma unidade de pH_0 , $\sinh 1,15z (pH_0 - pH) \approx 1,15 (pH_0 - pH)$ e então a equação pode ser escrita da seguinte forma:

$$\sigma_v = 1,67 \times 10^{-6} n^{1/2} (pH_0 - pH) \quad (11)$$

Considerando que a densidade de carga líquida total num sistema mixto (cargas permanentes e dependentes) é:

$$\sigma_t = \sigma_p + \sigma_v \quad (12)$$

temos:

$$\sigma_t = \sigma_p + 1,67 \times 10^{-6} n^{1/2} (pH_0 - pH) \quad (13)$$

O ponto de carga zero do sistema como um todo ocorre quando $\sigma_t = 0$ e, então:

$$\sigma_p = -n^{1/2} 1,67 \times 10^{-6} (pH_0 - pH) \quad (14)$$

Por esta expressão, a uma concentração de eletrólito n , o pH é o valor do ponto zero de carga do sistema como um todo e pode ser expresso como o ponto de carga líquida igual a zero (ZPNC); e o ponto de carga zero das cargas variáveis como pH_0 . Em termos de pH :

$$ZPNC = pH_0 + \frac{\sigma_p}{1,67 \times 10^{-6} n^{1/2}} \quad (15)$$

Através desta última expressão vemos que pH_0 é uma propriedade intrínseca do sistema, enquanto que ZPNC varia com n .

Esta teoria é aplicável a qualquer eletrólito a baixas concentrações (por ex: 0,01N) e a valores de pH distantes uma unidade de pH_0 . Desta forma a medida das cargas permanentes em sistemas mixtos pode ser obtida através do ajuste

do pH da solução do solo ao valor do pH_0 . Neste ponto a carga líquida total σ_t é igual a carga permanente σ_p . Uma pequena e igual quantidade de ions são adsorvidos nas cargas variáveis e, assim, a quantidade de cargas permanentes é obtida por subtração dos anions adsorvidos do total de cations adsorvidos (UEHARA e GUILMAN, 1980a).

O ZPNC pode ser medido pela adsorção de ions em função do pH. Ao ZPNC alguns cations podem ser adsorvidos às cargas variáveis e, então, o total de cations adsorvidos pode ser maior ou igual as cargas permanentes medidas a pH_0 . A equação (15) diz que ZPNC move-se em direção ao pH_0 com o aumento da concentração de eletrólitos e é menor que pH_0 quando σ_p é negativa, igual a pH_0 se $\sigma_p = 0$ e maior que pH_0 se σ_p for positiva (UEHARA e GUILMAN, 1980a).

A superfície específica pode ser estimada através da adsorção negativa usando a teoria de Gouy-Chapman pela expressão:

$$\frac{\Gamma^-}{N} = \frac{q}{(z\beta N)^{1/2}} - \frac{4}{z\beta\Gamma} \quad (16)$$

onde:

Γ^- = adsorção negativa meq/cm².

N = normalidade da solução interna (meq/cm³)

z = valência do ion adsorvido.

q = fator de valência.

β = $1,06 \times 10^{15}$ (cm/meq).

Γ = densidade de carga total (meq/cm²)

Se Γ^- for dado em meq/g, a inclinação da curva de $\frac{\Gamma^-}{N}$ versus $\frac{q}{(z\beta N)^{1/2}}$ dá a superfície específica em cm^2/g . Se σ_p é negativa, σ_t aproxima-se de Γ quando o pH é 3 ou 4 unidades acima de pH_0 . BARBER e ROWELL(1972) expressaram Γ^- e Γ em meq/100 g e assim a equação se torna:

$$\gamma_a^- = \frac{qNS}{(z\beta N)^{1/2}} - \frac{4NS^2}{z\beta\gamma} \quad (17)$$

onde:

$$\gamma_a^- = S\Gamma^-$$

$$\gamma = S\Gamma$$

$$S = \text{superfície específica } \text{cm}^2/100\text{g}$$

De acordo com a mesma teoria ainda a superfície específica de cargas variáveis (Sv) para 25°C e com $(\text{pH}_0 - \text{pH}) = 2$ em eletrolito 1:1 e 0,01 M é:

$$Sv = 1,83 \times 10^2 \gamma_c^- \text{ m}^2/\text{g} \quad (18)$$

sendo:

$$\gamma_c^- = \text{adsorção negativa de cations.}$$

Os solos com elevados teores de gibbsita e óxidos de ferro livre possuem elevados valores de ZPC (VAN RAIJ e PEECH, 1972; PARKS, 1965), enquanto que minerais com cargas negativas permanentes estruturais, tanto quanto a matéria orgânica tendem a diminuir os valores de ZPC, podendo mesmo ser uma indicação do conteúdo desses elementos no solo (PARKS e BRUYN,

1962).

No caso da presença predominante de argilas com cargas negativas permanentes, o ZPC pode ser muito baixo ou mesmo não existir (VAN RAIJ e PEECK, 1972). Segundo, esses mesmos autores, os valores de ΔpH dão uma indicação da posição do ZPC em relação ao pH do solo. Se ΔpH for positivo, o pH do solo está do lado positivo do ZPC, e o solo possui uma carga líquida positiva. Entretanto se ΔpH for negativo, o pH do solo situa-se no lado negativo do ZPC e, quanto maior o valor de $|\Delta pH|$ maior a distância entre o pH do solo e ZPC.

BÉRUBÉ et alii (1967) e BLOK e BRUYN (1970) afirmam que dentre os fatores que podem afetar as determinações das cargas de superfície, estão o tempo de contacto da amostra com o eletrolito e o Al^{+3} trocável que interfere no valor do ZPC. E que, a teoria da dupla camada para uma superfície reversível não é aplicável quando uma alta proporção da carga de superfície é devida a cargas permanentes estruturais.

Frequentemente, apenas o pH tem sido considerado responsável pelas variações nas cargas elétricas e na capacidade de troca iônica do solo (SCHOFIELD, 1949). As chamadas cargas dependentes de pH, são também dependentes da valência e concentração do ion considerado, como previsto pela teoria e demonstrado por VAN RAIJ e PEECH (1972). Este fato tem importantes consequências na determinação da C.T.C. e nas cargas positivas e negativas do solo, e portanto os métodos de determinação comumente usados, são mais adequados à condições onde

predominam as cargas permanentes, não se aplicando apropriada mente aos solos tropicais cujas cargas são preponderantemente dependentes de pH.

No Senegal, SIBAND (1972) constatou, seguindo a evolução do solo sob cultura tradicional, que a C.T.C. diminui rapidamente após o cultivo e que, nesta fase, ela é mais liga da aos colóides orgânicos que argilosos. Fato semelhante foi observado por CABANETTES e LE BUANEC (1974) em solos ferralíti cos de Côte d'Ivoire, com alta correlação entre a C.T.C. e teor de carbono. PICHOT (1971); ARRIUETZ (1974) e VELLY (1974) também chegaram aos mesmos resultados.

MATTSON (1974) observou que há também uma in fluência bastante significativa das relações aniônicas do solo na capacidade de absorção de nutrientes aniônicos pelas plan tas. Observou ainda grandes diferenças na habilidade de absorção aniônica entre diferentes tipos de plantas e, se um aumen to na atividade da membrana favorece a absorção de cátions di valentes, comparada a de um cátion monovalente, em condições de campo com altas relações c^{+2}/c^{+} , a teoria demanda que a absorção de um anion divalente deveria sofrer uma grande su pressão em relação a um anion monovalente, mantendo-se uma bai xa relação a^{-2}/a^{-} .

As variações das cargas de superfície exercem importantes efeitos sobre o comportamento dos ions em solos al tamente intemperizados, os quais contêm essencialmente caolinita, sesquióxidos e humus. Quando o pH do solo aumenta, há um

incremento nas cargas negativas e ao contrário a diminuição do pH, promove um decréscimo nas cargas negativas, entretanto, com a diluição da concentração de eletrólitos na solução do solo, ambas cargas negativas e positivas sofrem diminuição (BRENNESMA e LY KLEMA, 1973; EL SWAIFY e SAYEGH, 1976).

As deficiências de cálcio são frequentemente corrigidas com calcário que no entanto mantém a solução do solo com baixos níveis de Ca^{+2} (MUNNS e FOX, 1977a). Este tamponamento de Ca^{+2} a baixos níveis, pode ser apenas parcialmente explicado pelas considerações sobre equilíbrio de troca cationica e sítios de afinidades de absorção por Ca^{+2} (MUNNS, 1976).

A concentração de Ca^{+2} em extratos aquosos varia pouco com a diluição (BRENNES e PEARSON, 1973; PRATTE e BAIR, 1962). Este aparente tampão de Ca^{+2} contra o efeito de diluição, não pode, também, ser explicado apenas em termos de troca de cations. Com a aplicação de calcário a CTC do solo aumentou quase tres vezes, enquanto o pH do solo aumento de 4,8 para 7,1. Estas cargas adicionais, sendo quase exatamente equivalente a quantidade de Ca CO_3 reagido, ajudou a manter o Ca^{+2} da solução em baixas concentrações (MUNNS e FOX, 1977a).

A CTC adicional é ocupada por Ca^{+2} , estando parte desse cálcio trocável em uma forma fracamente adsorvida, e facilmente deslocada por KCl diluído (MUNNS, 1976). Tanto esta fração como o cálcio em solução aumentaram muito pouco com a variação do pH de 4,8 para 5,8 em um oxisol de textura fina estudado por MUNNS e FOX (1977a) mas aumentou significativamen

te de 5,8 a 7,1.

Estes resultados concordam em parte com as evidências de que o Ca^{+2} é fracamente retido contra deslocamento por hidrólise dos sítios das cargas pH dependentes nas argilas silicatadas (BAWEJA e McLEAN, 1975). Contudo, os sítios de carga do humus são provavelmente importantes nos oxissolos, e algum Ca^{+2} nas cargas pH-dependentes é evidentemente preso fortemente (MUNNS, 1976).

A força iônica da solução tem efeito na CTC, sendo aumentada através de relação diretamente proporcional a μ (BREUWSMA e LYKEMA, 1973; EL SWAIFY e SAYEGH, 1975; GALLEZ e HERBILLON, 1976; MORAIS et alii, 1976).

A excessão do Na, a diminuição do teor de água do solo (θ) não é acompanhada pelo aumento da concentração iônica, na solução, como se poderia esperar. O pequeno aumentada concentração da solução com o decréscimo de θ , acarreta uma diminuição no conteúdo total em solução por grama de solo. Este tamponamento contra a diminuição de θ , não pode ser devida a precipitação e por outro lado o incremento na adsorção de Ca^{+2} , Mg^{+2} e K^{+} implica em aumento de CTC com a diminuição de θ (MUNNS e FOX, 1977a).

As variações da CTC requer mudanças estequiométricas na solução e na interface com os colóides. As alterações no pH representam quantidades de hidrogênio livre na solução, que são negligíveis em comparação com as mudanças nas concentrações de outros cátions e na CTC (MUNNS e FOX, 1977a).

Os processos de associação e dissociação de áci dos fracos na solução e variações na capacidade de troca iônica, podem ajudar a estabelecer a estequiometria quando a CTC aumenta com o aumento do pH ou decréscimo de θ (BREENWSMA e LYKLEMA, 1973; GALLEZ et alii, 1976; MORAIS et alii, 1976).

A calagem aumenta a CTC por causar um desloca mento de protons da superfície que reagem com o carbonato para produzir CO_2 e H_2O . O incremento em bicarbonato é da ordem de 2% do aumento de Ca^{+2} na solução no equilíbrio com a atmosfe ra. Anions de ácidos orgânicos solúveis poderiam também aumen tar com o pH, mas, nem o bicarbonato nem anions orgânicos po deriam ser muito abundantes uma vez que a atividade microbiolôgi ca era pequena no caso estudado (MUNNS e FOX, 1977b).

Por outro lado, a calagem pode promover dessor ção de grandes quantidades de anions, uma vez que a CTA em so los altamente intemperizados pode decrescer marcadamente com o aumento do pH de 4 a 7 (EL-SWAIFY e SAYEGH, 1975; GALLEZ et alii, 1976; MORAIS et alii, 1976).

Quando θ aumenta, o incremento em bicarbonato e anions orgânicos dissociados estão outra vez, provavelmente, em menor quantidade que a variação da CTC, mas quantidades significativas de anions adsorvidos, podem ter sido deslocados devi do ao abaixamento da concentração salina, que provoca uma dimi nuição tanto na CTC como na CTA. Essas considerações necessi tam ser apreciadas como neutralização simultanea de uma carga negativa por adsorção de um proton e neutralização de uma car

ga positiva por um OH^- , resultando em dessorção de sal e pequena mudança no pH (MUNNS e FOX, 1977b).

Os resultados obtidos por MUNNS e FOX (1977b) para oxissolo sugerem que a análise de Ca^{+2} em extrato à saturação pode ser um teste útil para fertilidade, com erro de aproximação menor que 30% em relação as condições de campo. Esta correspondência não é usual em solos ácidos (BRENES e PEARSON, 1973; EATON et alii, 1960), e necessita de correlações entre Ca^{+2} extraído à saturação e crescimento da planta (MUNNS e FOX, 1977b).

A correção da deficiência de cálcio requer pouco calcário em alguns solos (MUNNS, 1976). Contudo em alguns tipos de solos, plantas sensíveis à cálcio podem necessitar grandes quantidades de calcário, para corrigir a deficiência desse elemento, mais do que o suficiente para corrigir a acidez e/ou toxidez de alumínio e manganês. Nestes casos a solução agrônômica é a escolha de plantas pouco exigentes em cálcio, ou então usar calcário para a correção da acidez e suplementar cálcio por sal neutro. Estas sugestões concordam com experiências práticas no Hawaii onde o gesso tem sido recomendado como suprimento desse elemento (AYRES, 1961).

De acordo com McBRIDE (1979) a forma de equação para troca iônica baseada na ação de massa pressupõe condições que não são válidas para todas as reações de troca. Assim as variações de seletividade dependentes da composição do trocador pode ser aplicada em termos da natureza dos ions hidrata

dos localizados em sítios específicos. O conhecimento da natureza química dos sítios de troca e dos cátions adsorvidos permitem a formulação de equações mais precisas para descrever o equilíbrio entre ions e trocador.

A despeito das várias aproximações para as equações de troca iônica, os coeficientes de seletividade para ions em colóides são variáveis com a composição iônica do trocador (MARSHAL, 1964) tanto quanto com a força iônica da solução (LAUDELOUT et alii, 1968).

Em geral as formas das equações de troca baseadas na ação de massa são usadas para calcular os valores do coeficiente de seletividade, mas outros tipos de equações tem sido encontradas para se obter coeficientes mais constantes para troca entre íons divalentes e monovalentes (ERIKSON, 1952; KRISHNAMOORTH e OVERSTREET, 1949).

McBRIDE (1979) propôs modificações nas equações de ação de massa, baseado no fato de que íons adsorvidos não são como solução, em todos os aspectos, e que suas "atividades" não são simples funções de frações molares ou equivalentes desses ions no trocador. Sua equação tem a forma:

$$K_c = \frac{[\overline{K^+}]}{[\overline{Na^+}]} \cdot \frac{(Na^+)}{(K^+)} \quad (19)$$

onde:

$[\overline{K^+}]$ e $[\overline{Na^+}]$ = frações equivalentes dos sítios de troca da argila ocupados por K^+ e Na^+ respectivamente

e, (K^+) e (Na^+) as atividades das soluções no equilíbrio.

Os resultados obtidos, nesse mesmo trabalho, para os coeficientes entre K^+ e Na^+ com montmorilonita, mostram a natureza não constante da seletividade por K^+ , decrescendo com o aumento da quantidade de K^+ adsorvido na argila.

Com relação ao magnésio CHRISTENSON e DOLL (1978), observaram através de cultivo intensivo em solos arenos, que a sua absorção não está relacionada com o teor de Mg^{2+} trocável e nem com o teor total, mas sim, com a composição mineralógica da fração argila média em alguns solos arenos de Michigan. RICE e KAMPRATH (1968), LONGSTAFF e GRAHAN (1951) e SALMON e ARNOLD (1963) encontraram que uma boa quantidade de Mg^{2+} não trocável é disponível para as plantas em vários tipos de solos.

GALINDO e BINGHAM (1977) estudando o equilíbrio iônico em solos com cargas variáveis, obtiveram resultados que mostram a adsorção preferencial de K^+ em relação ao Na^+ e do Ca^{+2} em relação a Mg^{+2} . O incremento na densidade de carga através da adsorção de fosfato resultou em uma redução da seletividade por K^+ , e aparentemente nenhum efeito entre Ca^{+2} e Mg^{+2} . Em sistemas heterovalentes estes solos mostraram adsorção preferencial por cations divalentes, havendo aumentos desta seletividade com a adsorção de fosfatos.

GESSA (1970), HANSAKER e PRATT (1971) concluíram que solos com carga pH-dependentes, constituídos principalmente por alofanos adsorvem preferencialmente cations divalen-

tes em relação aos monovalentes.

Aumentos significativos na CTC dos solos foram obtidos por MEKARU e UEHARA (1972), SCHALCHA et alii, (1972 e 1974) e GALINDO e BINGHAN (1977) através da adsorção de fosfato, porém com alterações na seletividade dos sítios de troca, semelhantemente aos efeitos de aumento do pH.

MATTSON e LARSSON (1946) afirmaram, com base na distribuição de DONNAN, que a caolinita possui energia de ligação mais forte por ions monovalentes que por cations divalentes, sendo portanto um competidor por K mais forte que a bentonita.

Os estudos de ELGABALY e WIKLANDER (1949) mostram que plantas de trigo absorvem mais Ca^{+2} e menos Na^{+} de solos com baixa CTC constituídos de caolinita, do que em altas CTC com bentonita. BROWN e NOGGLE (1955) observaram que raízes de soja absorvem mais K^{+} do que Ca^{+2} da argila montmorilonita do que da caolinita.

McLEAN e MARSHALL (1948) obtiveram resultados indicando que a adição de Ca^{+2} em sistemas K-H-montmorilonita, pode aumentar a disponibilidade de K^{+} para as raízes.

MAES e CRAMERS (1977 e 1978) mostraram que a troca iônica é muito dependente da densidade de carga, tanto para sistemas homovalentes como heterovalentes. Entretanto, considerando que o valor da CTC em argila 2:1 é, em parte, dependente do pH e do cation índice, a densidade de carga assume valores variáveis (PIGNEUR et alii, 1975).

Segundo MAES et alii (1979) os sítios de cargas dependentes de pH em esmectitas varia de 10 a 20 emg/100g, e certos cations orgânicos como o alquilamonio pode complexar-se às intercamadas desses minerais reduzindo a CTC, e ainda para GLAESER et alii (1972) pequenas quantidades de óxidos de alumínio que são precipitadas podem obscurecer os resultados das cargas de troca isomorfas obtidos a partir do cálculo de células unitárias.

A retrogradação do potássio retarda a lixiviação e prepara as reservas de K^+ trocáveis do solo. É um fenômeno, cuja intensidade depende da quantidade e da natureza das argilas presentes no solo (DOWDY e HUTCHESON, 1963; BLANCHET et alii, 1965; BRADY, 1974) como também da umidade do solo (DE MUMBRUM e HOOVER, 1958; BLANCHET et alii, 1965; DUCHAUFOUR, 1970), mostraram que a retrogradação do K^+ é mais acentuada em solos ricos em ilitas. MIELNICZUK (1978) afirma que solos com pH inferior a 5,5 apresentam muitas cargas ocupadas por Al^{+3} ou obstruídas por hidróxidos de alumínio e que, embora o Al^{+3} possa ser substituído por outros ions, essa troca tem pouca probabilidade de ocorrer em concentrações normais de cations existentes no solo devido a grande força de adsorção do ion Al^{+3} . Nesse mesmo trabalho, o autor comenta que a montmorilonita com maior substituição isomorfa na camada octaédrica (Al por Mg e Fe), apresenta menor carga de superfície, não ocorrendo a diminuição do espaçamento basal por saturação com K^+ . Entretanto, em algumas montmorilonitas pode haver substituição

isomorfa tetaédrica (Si por Al) dando origem a montmorilonita de alta carga e que apresentam redução do espaçamento basal por saturação com K^+ , mesmo sem haver secamento.

A seletividade da illita, vermiculita e esmectita de alta carga, sob condições comparáveis, aumenta sempre no sentido do aumento de densidade de carga que, por sua vez, é mais dependente da espécie mineral do que do tamanho das partículas. O coeficiente de seletividade aumenta com a concentração da solução externa e com o teor de cations de metais pesados ligados às argilas (BERGSETH, 1980).

Segundo o IPI (1977) o potássio trocável determinado pela análise de solo, não dá informações satisfatórias sobre o nível de potássio prontamente disponível, a menos que relacionado ao teor e o tipo de mineral de argila. Os solos mais argilosos necessitam de teores mais altos de potássio determinado para fornecer a mesma quantidade de K^+ as plantas que um solo arenoso. Entretanto os solos argilosos mantêm uma mesma concentração de K^+ na solução por um tempo longo, enquanto que em solos arenosos essa concentração decresce rapidamente.

GREWAL e SINGH (1979) mostraram que os métodos de extração de K^+ diferem grandemente entre si e de solo para solo, concluindo que os níveis críticos para uma determinada cultura, variam com o método empregado e com o tipo de solo.

De acordo com MIELNICZUK (1978) os argilo-minerais que apresentam o fenômeno da fixação de potássio são em

ordem decrescente a vermiculita de alta carga, vermiculita de baixa carga e a montmorilonita de alta carga. A montmorilonita de baixa carga não apresenta o fenômeno por possuírem substituição isomorfa apenas nas camadas octaédricas. Em uma mesma partícula, entretanto, podem aparecer zonas com características semelhantes a qualquer um dos minerais citados.

BOYER (1973) faz referencia a variação do potássio trocável com o tempo de cultivo, encontrando valores variáveis para a redução do teor desse nutriente em função da textura, da mineralogia, da fertilidade do solo e do tipo de cultura utilizada.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho constou inicialmente de uma parte experimental, através de um ensaio de campo incluindo-se a adição de quatro doses de basalto alterado, como melhorador do solo, para elevar a sua CTC até próximo ao dobro do valor inicial. Associou-se também doses de adubação NPK equivalentes à 60%, 80% e 100% das doses normalmente utilizadas. O experimento foi mantido sob vegetação de cana-de-açúcar (*Saccharum offi*ci*cinatum*) variedade NA-159.

3.1. Localização e Tempo de Duração do Ensaio

O ensaio foi realizado em área da Usina Barra Grande no município de Lençóis Paulista-SP. Foi instalado em março de 1977 e conduzido até setembro de 1980 tendo-se colhido amostras para análises dos solos em 1978 e 1979.

3.2. Solo

Foi classificado por DEMATTÊ (1974) como Latosol Vermelho Escuro distrófico, teor de argila entre 12-20%, denominado unidade LEa-2. Esta unidade de mapeamento a de maior ocorrência nas terras da Usina, é constituída por solos com horizonte B latossólico (Bs_q), argila de atividade baixa (baixa CTC), muito profundo, textura arenosa, bem drenado a acentuadamente drenados, acidez elevada e fertilidade baixa, coloração pardo a vermelho. (Tabela 2).

O material de origem deste solo é o produto da decomposição de sedimentos arenosos remanejados em período recente (Pleistoceno).

O horizonte superficial é de cor pardo avermelhado escuro, de teor de argila em torno de 12% (Tabela 1), muito friável, de boa permeabilidade, de estrutura maciça, pouco coesa formando agregados pouco estáveis, fracamente desenvolvida e de fraca resistência a erosão.

Logo abaixo do horizonte Ap, ocorre um horizonte de transição A/B de pequena espessura em torno de 20 cm, mais argiloso (15 a 18% de argila), pouco denso e de baixa permeabilidade.

Seguindo-se a este horizonte ocorre o B latossólico (Bs_q) de cor pardo avermelhado, profundo com teores de argila variando entre 15 e 20%, muito friável, poroso e de boa permeabilidade. O relevo é plano a suavemente ondulado.

Por se tratar de um solo essencialmente areno-

Tabela 1. Principais características físicas do solo utilizado neste trabalho (LEa-2).

Horizon tes	Espes- sura cm	Granulometria %			tensões de umidade %			pH	Fe ₂ O ₃ livre %	Da g/cm ³	
		argila	silte	areia	1/ bar	15 bar	H ₂ O KCl				
								grossa	fina total		
Ap	0- 25	12	6	1	81	82	6,6	4,8	5,6 4,1	1,2	1,5
A/B	25- 60	15	3	5	77	82	6,7	5,3	4,6 4,2	1,6	1,4
Bsq	60-140	19	2	1	78	79	7,5	6,0	4,6 4,4	2,1	1,4

Fonte: DEMATTÊ (1974).

Tabela 2. Principais características químicas do horizonte Ap, antes da instalação do ensaio (1977).

Hori- zonte	pH		Matéria Orgânica %	Teor trocável em meq/100g solo							Fe ₂ O ₃			
	H ₂ O	KCl		Hidrogênio H ⁺	Alumínio Al ³⁺	Potássio K ⁺	Fósforo PO ₄ ³⁻	Cálcio Ca ²⁺	Magnésio Mg ²⁺	S		CTC	V %	livre
Ap (a0b0)	4,7	4,05	0,57	2,10	0,65	0,07	0,265	0,59	0,10	0,76	3,51	21,6	1,2	

Como melhorador de solo foi utilizado um produto de alteração de basalto, constituído predominantemente de argilas nontronitas de alta capacidade de troca catiônica.

Esse material possui um teor de argila em torno de 70%, e a sua capacidade de troca catiônica é de 80,04 emg/100 g. (Tabela 3)

Sua gênese está ligada a processos hidrotermais de alteração devido ao contato do derrame basáltico com sedimentos eólicos porosos. A ocorrência desses materiais é bastante generalizada em toda formação Serra Geral formando grandes jazidas. A Figura 1 representa o perfil geológico da área de coleta do material utilizado neste trabalho e, as Figuras 2 e 3 mostram a situação geográfica do perfil bem como as delimitações prováveis das jazidas. Após a sua secagem procedeu-se a moagem, passando 100% em peneira de 1 mm. Devido a sua genese hidrotermal os minerais de argila encontram-se em um grau de adensamento bastante elevado, que mesmo após a moagem, a fração argila permanece em pequenos grânulos compactos, sem haver dispersão.

3.4. Delineamento Experimental

Foi utilizado um delineamento em blocos ao acaso, num esquema fatorial 4 x 3 (4 níveis de basalto alterado e três níveis de adubação) envolvendo doze tratamentos com tres repetições. Os níveis de basalto alterado foram denominados de a_0 (sem adição), a_1 (dose equivalente a 0,33 CTC do

Figura 1. Perfil geológico da área de estudo de alteração em rochas basálticas da Formação Serra Geral no município de Botucatu-SP.

Figura 2. Distribuição geográfica das efusivas básicas no Sul do Brasil (SCHNEIDER, 1964 e LEMOS, 1976).

Figura 3. Localização e projeção da extensão das jazidas de nontronita de alteração de basaltos, na área de estudo.

solo), a_2 (dose equivalente a 0,66 CTC do solo) e a_3 (dose equivalente a 1,0 CTC do solo). Para a adubação usou-se a denominação b_1 (100% da dose normal), b_2 (80% da dose normal) e b_3 (60% da dose normal recomendada para cana-de-açúcar).

3.5. Instalação e condução do ensaio

O ensaio foi instalado em uma área da Usina Barra Grande de Lençóis Paulista, constando de 36 parcelas de 75 m^2 (7,5 m x 10 m). Considerando-se que a CTC inicial do solo era de 3,51 meq/100 g e a do basalto alterado (B) de 80,04 meq/100 g foram adicionados 0, 120, 240 e 360 Kg por parcela respectivamente às doses a_0 , a_1 , a_2 e a_3 ; as quantidades de adubo foram de 7,5, 6,0 e 4,5 Kg/parcela da fórmula 4-32-8, para as doses b_1 , b_2 e b_3 respectivamente. Fez-se a incorporação mecânica do basalto alterado, e em seguida foram abertos cinco sulcos por parcela, adicionando-se as respectivas doses de adubo e executado o plantio da cana-de-açúcar. O experimento foi instalado em abril de 1977 e as colheitas foram realizadas em setembro de 1978, 1979 e 1980. Após cada colheita foram feitas adubações de cobertura com 20 Kg N/ha e 30 Kg K_2O /ha anualmente.

3.6. Determinações em Laboratório

3.6.1. Análises químicas do solo e do basalto alterado

Após dois anos de incubação do basalto alterado

no solo foram feitas coletas de amostras compostas em cada repetição, fazendo-se a mistura das tres repetições obtendo-se no final uma única amostra por tratamento.

O número de amostras a serem analisadas totalizaram 13 (12 tratamentos + 1 do basalto alterado denominado de "M").

3.6.1.1. Determinação do pH e Δ pH

Para verificar o comportamento do solo em relação aos principais ions de importância para as plantas e para estabelecer métodos comparativos de determinação das cargas permanentes do solo através dos valores de Δ pH, foram feitas determinações de pH em H_2O e em soluções de concentração 1N de KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ na relação 1:2,5 (solo:solução), tanto para o solo natural quanto para o solo lavado com HCl 0,01 N. Esta técnica de diálise ácida constou de tres lavagens sucessivas com HCl 0,01 N e em seguida, lavagem com água destilada, em centrifugador, até a ausência de ions Cl^- (teste com nitrato de prata), na solução sobrenadante. Para as determinações de pH foi utilizado um potenciômetro de leitura digital marca Micronal, modelo B 222, com eletrodo combinado de vidro.

3.6.1.2. Determinações de matéria orgânica, Hidrogênio, Alumínio, Potássio, Fósforo, Cálcio, Magnésio e Cloreto.

Os métodos empregados nestas análises foram:

a) M.O. pelo método de Walkey e Black modificado, descrito em MALAVOLTA e COURY (1954); b) Hidrogênio, alumínio, potássio, cálcio e magnésio trocáveis e o fósforo solúvel, conforme as recomendações de CATANI e JACINTO (1974), com leitura de K, Ca e Mg em um espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer, modelo 503; c) O Cl^- foi determinado pelo método de Wolhard (MORITA e ASSUMPÇÃO, 1976).

3.6.1.3. Destruição da matéria orgânica pela H_2O_2 , remoção dos óxidos de ferro li vres e preparação de lâminas para raios X.

Para verificação da influência da matéria orgânica na CTC e suas propriedades eletroquímicas do solo e para posterior remoção dos óxidos de ferro livres, 50 g de cada tra
tamento foram atacados com H_2O_2 de acordo com as instruções contidas em MENDES (1970). Após o término das reações, metade de cada amostra foi lavada tres vezes em água destilada, cen
trifugada e armazenada na forma de suspensão. A outra metade sofreu tratamento para remoção dos óxidos de ferro livre de a
cordo com a técnica recomendada por MENDES (1970).

Na parte deferrificada fez-se a separação da fração areia por peneiramento, limo e argila por sedimenta
ção e argila grossa e fina por centrifugação, estas frações mais finas foram tornadas homoiônicas saturadas com K^+ e em se
guida confeccionadas as lâminas para análises aos raios-X pelo método da pasta.

3.6.1.4. Determinação da CTC

A capacidade de troca de cátions das amostras foi determinada pelo método do acetato de cálcio (GLORIA et alii, 1975), pelo método do azul de metileno (HANG e BRINDLEY, 1970; PAIVA NETTO e PACCOLA, 1974) e pela equação $\sigma_t = \sigma_p + \sigma_v$ onde $\sigma_p = - [K^+ - Cl^-]$ e $\sigma_v = 1,67 + 10^{-6} \cdot n^{1/2} \cdot (pHo - pH)$ de acordo com as especificações de UEHARA e GUILMAN (1980a).

As determinações pelo método do acetato foram realizadas nas amostras naturais à pH 7,0 e 5,0 enquanto naquelas tratadas com H_2O_2 somente à pH 7,0.

Os métodos do azul de metileno e das equações foram realizados apenas nas amostras naturais.

3.6.1.5. Determinação do pHo

Por definição pHo é o pH onde as cargas líquidas variáveis de superfície, resultantes do potencial determinado pelos ions H^+ e OH^- são igual a zero.

Neste pH, a adsorção de H^+ é igual a OH^- . É o ponto de intersecção das curvas das titulações potenciométricas a diferentes concentrações eletrolíticas. Estes dados foram obtidos de duas maneiras: a) pela titulação contínua de 4g de amostra natural em 10 ml de soluções (0,75; 0,075 e 0,0075N K Cl), com NaOH 0,005N para o lado alcalino da curva a partir do pH do solo e com HCl 0,001 N do lado ácido. As duas curvas foram unidas e consideradas apenas como titulação equiva

lentes à NaOH, estando assim representadas graficamente.

As determinações foram realizadas em um pHmetro digital de duas casas decimais de precisão, marca Micronal, modelo B222 e com eletrodo combinado de vidro, sob agitação constante com agitador magnético. Os volumes de NaOH ou HCl gastos foram medidos em uma micro bureta de 5 ml, com precisão de 0,02 ml.

b) Pelo método da adição. De acordo com UEHARA e GUILMAN (1980b) o pH_o é obtido da seguinte maneira: 1) lavar uma boa quantidade de amostra (± 100 g) com uma solução 1M de eletrólito KCl (ou NaCl) por duas a tres vezes; 2) em seguida lavar com H_2O destilada até reduzir a concentração de eletrólito a um valor bem baixo (0,002M por ex., teste de Cl^- com $AgNO_3$); 3) tomar 4g de amostra (equivalente a peso seco) em cada um de uma série de 10 copos becker de 50 ml; 4) adicionar ± 15 ml de solução 0,002 M de eletrólito e ajustar o pH com ácido ou base para obter uma amplitude de valores de pH que contenha com certeza o pH_o (por ex.: 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 6,0 e 7,0); 5) completar o volume a 20 ml com eletrólito 0,002M e deixar em equilíbrio por 3 a 4 dias em câmara úmida agitando ocasionalmente; 6) registrar os valores de pH de equilíbrio (pH 0,002M); 7) adicionar 0,5 ml de eletrólito 2M, agitar lentamente por 3 horas e anotar o pH (pH 0,006); 8) adicionar mais 1 ml de eletrólito 2M, agitar lentamente por mais 3 horas e anotar novamente o pH (pH 0,010). Construir um gráfico plotando-se os valores de pH a várias concentrações eletrólíti

cas contra os meq/100g gastos de ácido ou base para obter os valores de pH de equilíbrio em 0,002M (ou como descrito por UEHARA e GUILMAN, 1980b, plotar $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{0,006\text{M}} - \text{pH}_{0,002\text{M}}$ vs $\text{pH}_{0,002\text{M}}$). O ponto de cruzamento entre as curvas ou onde $\Delta\text{pH} = 0$ é o pHo, o valor de pH que é independente da concentração eletrolítica.

3.6.1.6. Determinação das cargas permanentes (σ_p).

a) Método da determinação de K^+ e Cl^- a pHo (UEHARA e GUILMAN, 1980b).

A determinação das cargas permanentes é obtida executando-se a seguinte marcha analítica: a) colocar 4g (equivalente a peso seco) em tubos de centrífuga previamente tarados), juntar 20 ml de KCl 1M e agitar por uma hora; b) centrifugar e descartar o sobrenadante, lavar duas vezes com KCl 0,2M e em seguida tres a cinco vezes com KCl 0,01M ajustado ao pHo de cada amostra. Quando o pH da solução sobrenadante for igual ao pHo remover o sobrenadante e reter para análise de K^+ e Cl^- ; c) pesar os tubos para estimar o KCl da solução interna; d) remover o K^+ e Cl^- através de cinco lavagens com 20 ml cada vez, de NH_4NO_3 0,5M e determinar K^+ e Cl^- nos extratos acumulados; e) subtrair o KCl da solução interna para calcular o K^+ e Cl^- adsorvido (ou repelido) como meq/100g; j) calcular as cargas permanentes pela expressão $\sigma_p = -[\text{K}^+ \text{ adsorvido} - \text{Cl}^- \text{ adsorvido}]$

b) Pelo método da diferença entre $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ e $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$

Este método é proposto aqui neste trabalho, e tem a seguinte marcha analítica: a) medir-se o pH em água 1:2,5 com 10g de terra (equivalente ao peso seco em estufa); b) em seguida a mesma amostra é lavada tres vezes com 20 ml de HCl 0,01N; c) em centrífuga lavar com água destilada até Cl^- estar ausente na solução sobrenadante (teste AgNO_3) neste ponto $\text{pH} = \text{pH}_0$; d) transferir o solo centrifugado para um copo becker de 50 ml juntamente com 25 ml de CaCl_2 1 N, agitar, deixar em repouso por 3 horas e medir o $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$; e) proceder o cálculo em meq/100g de H^+ pela diferença entre $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ e $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$.

3.6.1.7. Determinação das cargas variáveis (σ_v)

As cargas variáveis, como o próprio nome diz, são cargas dependentes do pH, isto é variam com o pH do meio. A sua determinação é obtida pela resolução da equação $\sigma_v = n^{1/2} 1,64 \times 10^{-6} (\text{pH}_0 - \text{pH})$, (UEHARA e GUILLMAN, 1980b).

3.6.1.8. Determinação do ZPNC

O ZPNC (ou PCLZ) é o ponto de carga líquida igual a zero. É determinado usando-se o mesmo procedimento para σ_p (3.6.1.6.), porém, com oito a dez pesagens iguais da

mesma amostra, tendo seus valores de pH ajustados de modo a obter-se um intervalo que contenha o valor ZPNC esperado.

Depois de colocar K^+ e Cl^- adsorvidos versus pH o ZPNC é pH correspondente ao ponto onde: K^+ adsorvido = Cl^- adsorvido.

3.6.1.9. Determinação da superfície específica

A determinação da superfície específica foi realizada por dois métodos:

a) Método da adsorção do vapor de etileno glicol $d=1,109$ e $n=1,4314$. Duas gramas de cada amostra saturada com cálcio, seca em estufa a $55^{\circ}C$ até peso constante, é colocada em vapor de etileno glicol (P.a.) por 48 horas (até equilíbrio) dentro de uma câmara (dessecador de vidro) com um adsorbato de $CaCl_2$ - etileno glicol. As amostras são retiradas da câmara e imediatamente pesadas. A superfície específica é calculada considerando-se que cada miligrama de etileno glicol adsorvido cobre uma área de $3,22\ m^2$ para argilas 1:1 e $6,44\ m^2$ para argilas 2:1 e haloisita (GUYOT, 1969; BRADLEY, 1945).

b) Pelo método da adsorção negativa de Cl^- da teoria de Gouy-Chapman (UEHARA e GUILLMAN, 1980b). Esta teoria afirma que quando a carga permanente é negativa, a superfície específica (S) é calculada usando-se um procedimento igual ao descrito em 3.6.1.6., porém com o pH da solução ajustado a tres ou quatro unidades acima do pHo e resolvendo-se a seguinte e

quação:

$$\gamma_a^- = 6,1 \times 10^{-9} S - \frac{3,774}{\gamma} \times 10^{-17} S^2$$

onde:

γ_a^- = Cl^- repelido (adsorção negativa).

γ = carga total da superfície (K^+ adsorvido + Cl^- repelido).

S = superfície específica em m^2/g .

c) Superfície específica de cargas variáveis-de terminada pela equação $S_v = 1,83 \gamma_c^- \cdot 10^2 \text{ m}^2/\text{g}$ onde γ_c^- é a adsorção negativa de cátions a duas unidades de pH abaixo de pHo (UEHARA e GUILLMAN, 1980b).

d) Superfície específica de cargas permanentes determinada pela fórmula $S_p = S - S_v \text{ m}^2/\text{g}$.

3.6.1.10. Espectrografia de emissão.

Para análise do basalto alterado por espectrografia de emissão foi utilizado um espectrôgrafo marca Jarrell-Ashell operando com arco de corrente contínua, e janela de 10μ . A região fotografada foi de 2800 a 4300 Å com chapas Kodak SA1. A amostra foi pulverizada, sendo utilizadas 10 mg da rocha diluída em 90 mg de Li_2CO_3 em eletrodo de Harvey.

3.6.1.11.Determinação das relações de atividades (RA):

$$a_K.(a_{Ca})^{-1/2} ; a_K.(a_{Mg})^{-1/2} ; a_K.(a_{Ca} + a_{Mg})^{-1/2} ; a_{Ca}/a_{Mg}.$$

As determinações analíticas, empregadas na avaliação das relações de atividades, foram executadas de acordo com a técnica de Van RAIJ citada por SOARES (1975), que consiste na seguinte marcha analítica: cinco gramas de terra seca em estufa a 55°C de cada amostra, são postas em equilíbrio com 50 ml de solução $10^{-2}M$ de $CaCl_2$, por agitação durante quinze minutos em agitador horizontal. Em seguida procede-se a filtração através de papel de filtro Whatman nº 40. As determinações de cálcio, potássio e magnésio, neste extrato, foram feitas em um espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer, modelo 503. Com os dados obtidos calculou-se a intensidade ou relação de atividades entre os ions potássio, cálcio e magnésio, segundo DAVIDESCU et alii (1966).

Os coeficientes de atividade foram calculados de acordo com a segunda aproximação da equação de Debye e Huckel, juntamente com as atividades dos cátions, segundo DAVIDESCU e BORLAN (1968) através das equações que se seguem:

a) Os coeficientes de atividades f, (I) para o ion cálcio; (II) para o ion magnésio e, (III) para o ion potássio.

.73.

$$\log f_{Ca} = - \frac{4,0 \cdot 0,508 \cdot (\mu)^{1/2}}{1 + 1,312 \cdot (\mu)^{1/2}} \quad (I)$$

$$\log f_{Mg} = - \frac{4,0 \cdot 0,508 \cdot (\mu)^{1/2}}{1 + 2,628 \cdot (\mu)^{1/2}} \quad (II)$$

$$\log f_K = - \frac{0,508 \cdot (\mu)^{1/2}}{1 + 1,5 (\mu)^{1/2}} \quad (III)$$

b) A força iônica μ é calculada pela equação:

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot \sum m_i \cdot Z_i^2$$

onde m_i é a concentração molar do ion e Z_i é a valência desse ion.

c) A atividade de um ion é dada por:

$$a = f \cdot m$$

onde f é o coeficiente de atividade e m a concentração molar.

d) As relações de atividades para o potássio (RA^K) são dadas pelas fórmulas:

$$RA_{Ca}^K = a_K \cdot (a_{Ca})^{-1/2}$$

$$RA_{Mg}^K = a_K \cdot (a_{Mg})^{-1/2}$$

$$RA_{Ca+Mg}^K = a_K \cdot (a_{Ca} + a_{Mg})^{-1/2}$$

onde a_K , a_{Ca} , a_{Mg} são as atividades dos ions potássio, cálcio, magnésio, respectivamente.

e) As relações de atividade para o ion Cálcio (RA_{Mg}^{Ca}) é dada pela fórmula:

$$RA_{Mg}^{Ca} = a_{Ca} \cdot (a_{Mg})^{-1}$$

3.6.1.12. Coeficiente de seletividade (K_c).

De acordo com McBRIDE (1979) o coeficiente de seletividade é dado pelas expressões:

$$K_c = \frac{[\overline{K^+}] \cdot \langle Na^+ \rangle}{[\overline{Na^+}] \cdot \langle K^+ \rangle} ;$$

$$K_c = \frac{[\overline{K^+}] \cdot (\sqrt{Mg^{+2}} + \sqrt{Ca^{+2}})}{[\overline{Mg^{+2}} + \overline{Ca^{+2}}] \cdot \langle K^+ \rangle} \quad (19)$$

onde:

$[\overline{Ca^{2+}}]$, $[\overline{Mg^{2+}}]$, $[\overline{K^+}]$ e $[\overline{Na^+}]$ são frações equivalentes dos sítios de troca da argila ocupados por K^+ e Na^+ respectivamente. São obtidos da divisão:

$$\frac{(K^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+})_{\text{meq/100g solo}}}{\text{CTC calculada}}$$

e

$$(Na^+), (K^+), (Mg^{2+}) \text{ e } (Ca^{2+})$$

as atividades obtidas no ítem 3.6.1.11.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Geologia e Solos

4.1.1. Geologia

No local de coleta do basalto alterado, utilizado neste trabalho, são perfeitamente distinguíveis as formações geológicas de eruptivas básicas constituídas de várias corridas de lavas separadas pela ocorrência de basalto vesicular no contato com o arenito eólico, tal como descreve a COMISSÃO INTERESTADUAL DA BACIA PARANÁ-URUGUAI (1964).

Essa região de contato, se por um lado promoveu metamorfismo no arenito, em contrapartida o basalto sofreu profundas alterações mineralógicas de caráter hidrotermal, como sustentam EINSELE et alii (1980) para as intrusões de sills de basaltos em sedimentos porosos, assim como BOCKHEIM & BALLARD (1975) sugerem o mesmo fenômeno com surgimento de minerais secundários característicos.

A Figura 1 representa o perfil geológico da área em estudo. Nesse local as camadas alteradas variam de alguns centímetros a vários metros de espessura apresentando sempre argilas verdes em placas e mais frequentemente em glóbulos maciços preenchendo total ou parcialmente as cavidades. Observações mais acuradas deste material alterado revelaram que não apenas as cavidades estão constituídas de argilas nontroníticas como afirmam RAW e MATLEY (1943); ALLEN e SCHIED (1946); FRANCO (1952) e SOUZA SANTOS e RUIZ (1963), mas também toda massa rochosa sofreu alteração com recristalização de nontronita como mostram os resultados da análise granulométrica com 70% de argila e os valores da capacidade de troca catiônica de 80,04 meq/100g de material (Tabela 3).

A ocorrência das zeolitas, analcima e estilbita é bastante generalizada sendo mesmo visíveis macroscopicamente, formando cristais bem desenvolvidos, concordando com BOCKHEIM e BALLARD (1975) e HAWKINS e ROY (1963) que atribuem sua origem a processos hidrotermais.

As análises da fração argila do basalto alterado, através da difração de raios-X (Figura 4) mostram claramente a predominância absoluta de minerais 2:1 com picos a 16 Å para a amostra natural que expande para 18 Å com a glicolação. A saturação com potássio reduz o espaçamento basal para 12,2 Å enquanto que o aquecimento a 350°C e 500°C reduzem-no para 10Å respectivamente.

A caolinita aparece muito debilmente com pico a

Figura 4. Difrátogramas de raios-X da fração argila do basalto alterado.

7,3 Å e 3,56 Å porém, mostrando um baixo grau de cristalinidade com picos assimétricos e na forma de banda indicando a existência provável, também de "fire-clays" e/ou metahalosita confirmando os resultados obtidos por BOCKHEIM e BALLARD (1975) e ESPINDOLA (1979), GALHEGO et alii (1979) para a alteração de rochas básicas.

Os picos característicos da nontronita a 16 Å para amostra natural, 12,2 para a K^+ saturada e 18 Å para a amostra Mg^{2+} glicolada são muito intensos e bem definidos, apresentando uma amplitude da base que encobre a região de 10 Å ou mesmo da mica também a 10 Å que esboça a mostrar-se pela presença de pequeno pico de 2ª ordem a 5,0 Å.

As análises por espectrografia de emissão no basalto alterado, revelam a presença dos seguintes elementos menores (1 a 0,1%): o manganês, o titânio, o zinco e o cobre; e como elementos traços (<0,1%) o vanádio, o zircônio, o cromo, o osmio e o ródio.

A presença desses elementos traços na rocha alterada são bons indicadores do processo hidrotermal de alteração sofrido pelo basalto, concordando com HUMPHRIS e THOMPSON, (1978).

A ocorrência da nontronita juntamente com os elementos menores zinco, manganês e cobre também foi constatada por HEIN et alii (1979) que estudando a presença de montmorilonita enriquecida de ferro em nódulos manganíferos verificaram que essas argilas continham relativamente abundantes

quantidades desses elementos.

Consequentemente os pequenos teores de óxidos de ferro livre neste material não proporciona a retenção de elementos como cobalto, scandio, thório e urânio como relata KOONS et alii (1980).

Cabe salientar aqui que a ocorrência de cristobalita constatada por ESPINDOLA (1979) em solos de pedogênese em áreas basálticas do Estado de São Paulo, vem também corroborar na caracterização do processo metassomático hidrotermal para a alteração do basalto como afirma BOCKHEIM e BALLARD(1975), principalmente nos contatos com os sedimentos eólicos porosos da formação Serra Geral.

Todas essas evidências sobre a ação de metamatismo hidrotermal sobre as rochas basálticas, vem assim, reforçar a hipótese de MONIZ e JACKSON (1967) como uma das possíveis explicações para a diferenciação dos solos Latossol Roxo e Terra Roxa Estruturada e, ainda, associado a tal mecanismo podemos, sem dúvida, acrescentar à hipótese dos referidos autores, a presença da nontronita como mineral intermediário nos processos de laterização com produção de caolinita, gibbsita e óxidos de ferro, alumínio e manganês. Entretanto fazemos uma ressalva quanto à conservação da estrutura original da rocha, uma vez que o remanejamento dos produtos de alteração é muito frequentemente, marcado pela presença de linhas de pedras.

A extensão geológica atingida por este processo de alteração é de grande monta atingindo toda a formação Serra Geral onde se encontram as escarpas com o arenito eólico cita

das por ALMEIDA (1964). Outros pontos observados no decorrer das excursões de campo efetuadas durante a realização desse trabalho dão-nos indicações da ampla extensão geológica atingida por este fenômeno.

A ocorrência dessas jazidas (Figura 3) de nontronitas parece vir preencher uma lacuna na exploração mineral no planalto ocidental paulista pois como afirma ZANDONADI (1972) até aquela data não se conheciam reservas economicamente exploráveis de nontronitas de rochas básicas para utilização industrial, pois as citações de LEINZ (1949), PAIVA NETTO (1949), FRANCO (1952) e outros, apenas faziam referência a presença desse mineral nos produtos de alteração do basalto.

4.1.2. Solos

Antes da instalação do experimento de campo foram feitas análises químicas de rotina do solo (Tabela 2), que revelaram uma pobreza química muito pronunciada sendo evidenciada por um valor de 0,76 emg/100g para a soma de bases, e com um V% de 21,6. Entretanto, o teor de fósforo solúvel apresenta-se em nível médio devido às adubações fosfatadas aplicadas nos sucessivos plantios da cana-de-açúcar. A Tabela 3 apresenta valores de 0,57% para matéria orgânica e pH igual a 4,7 mostrando também a má qualidade química deste solo. Embora, o teor de matéria orgânica seja considerado baixo pelos níveis estabelecidos a sua participação relativa na capacidade de troca catiônica é grande, atingindo valores até 50% (Tabela 5) de

Tabela 4. Precipitação pluviométrica na seção da Usina Barra Grande de Lençóis Paulista, dos anos de 1977 a 1980.

Mês	Ano de 1977	Ano de 1978	Ano de 1979	Ano de 1980	Média Mensal
Janeiro	248 mm	123 mm	107 mm	224 mm	176 mm
Fevereiro	067 mm	105 mm	084 mm	342 mm	150 mm
Março	218 mm	227 mm	109 mm	101 mm	164 mm
Abril	106 mm	033 mm	051 mm	070 mm	065 mm
Maiο	007 mm	132 mm	116 mm	022 mm	069 mm
Junho	054 mm	033 mm	-	059 mm	037 mm
Julho	016 mm	080 mm	033 mm	-	032 mm
Agosto	006 mm	005 mm	080 mm	014 mm	026 mm
Setembro	067 mm	078 mm	168 mm	077 mm	098 mm
Outubro	110 mm	090 mm	102 mm	061 mm	091 mm
Novembro	082 mm	165 mm	110 mm	217 mm	144 mm
Dezembro	379 mm	172 mm	174 mm	427 mm	288 mm
Média Anual	113 mm	104 mm	095 mm	135 mm	112 mm

Tabela 5. Valores da capacidade de troca catiônica e teores de matéria orgânica do basalto alterado, e do horizonte Ap (0-25cm) do solo e dos tratamentos em condições de campo, coletados nos anos de 1978 e 1979.

Tratamentos	CTC meq/100g (79)					M.O. %			(8) CTC meq/100g		(9) CTC meq/100g pH(H ₂ O)		
	(1) A ₁		(2) B ₁		(3) C	A ₂		B ₂	(8) CTC meq/100g		(9) CTC meq/100g		pH(H ₂ O)
	a.m.	pH7,0	pH5,0	pH7,0		(4) 78	79	79	78	79	(10) MO	(11) Mineral	79
a ₀ b ₁	3,09	3,92	3,18	2,17	1,75	0,91	0,83	0,03	3,35	3,40	210,84	10,85	5,03
a ₀ b ₂	3,12	4,10	3,23	2,09	2,01	0,93	1,09	0,02	3,37	3,48	184,40	10,45	5,14
a ₀ b ₃	3,19	4,12	3,23	2,43	1,69	0,99	0,83	0,03	3,68	3,34	203,61	12,15	4,97
a ₁ b ₁	3,51	4,52	3,25	2,57	1,95	0,98	0,88	0,03	3,34	4,06	221,59	12,85	4,98
a ₁ b ₂	3,45	4,61	3,22	2,69	1,92	0,88	0,93	0,03	3,56	4,01	206,45	13,45	5,05
a ₁ b ₃	3,48	4,35	3,24	2,52	1,83	0,82	1,03	0,12	3,19	4,29	201,10	12,60	5,05
a ₂ b ₁	3,64	5,61	4,13	2,91	1,70	0,87	0,93	0,07	4,04	5,07	197,67	14,55	5,17
a ₂ b ₂	3,64	5,22	4,23	2,96	2,16	1,19	0,83	0,02	4,44	5,01	260,24	14,80	4,98
a ₂ b ₃	3,64	5,36	4,12	2,78	2,18	1,09	1,09	0,02	4,35	4,90	200,00	13,90	5,02
a ₃ b ₁	3,89	7,69	5,01	4,57	2,12	0,88	1,34	0,12	5,23	6,10	173,77	22,85	5,05
a ₃ b ₂	3,87	7,18	4,95	4,17	2,01	1,24	1,24	0,09	4,99	5,69	174,78	20,85	5,12
a ₃ b ₃	3,87	6,31	4,76	3,39	1,92	1,24	0,83	0,01	4,42	5,39	234,14	16,95	5,06
(5) M	32,35	80,04	68,69	(6) n.d.	-	tr	n.d.	n.d.	66,15	n.d.	n.t.	114,34	5,77
(7) a ₀ b ₀	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	0,57	n.d.	n.d.	3,51	n.d.	n.d.	n.d.	4,70

(1) A - solo natural; a.m. - método do azul de metileno; pH (7,0 e 5,0) métodos do acetato de cálcio.

(2) B - solo tratado com H₂O₂. (3) C - diferença [A₁(pH+7,0) - B₁]. (4) 78 e 79 - anos das coletas de a mostras. (5) M - material usado no solo (basalto alterado). (6) n.d. - não determinado. (7) a₀b₀ - solo

natural. (8) CTC - calculada pela sonda das bases mais H⁺ e Al³⁺. (9) CTC determinada pelo método do acetato de cálcio N pH 7,0. (10) M.O. fração matéria orgânica do solo. (11) Mineral - fração argilamineral.

vido ao pequeno teor de argila do solo, e também pela baixa atividade das espécies minerais presentes nesta fração tal como afirma DEMATTÊ (1974). Esta condição vem explicar os resultados obtidos para o bom nível de fósforo solúvel encontrado neste solo, tendo-se em consideração as afirmações de GAUR (1969) de que a redução da fixação dos fosfatos no solo é devido à formação de complexos estáveis entre os compostos húmicos e os colóides da fração mineral. Ou ainda, como afirmam OBIHARA e RUSSEL (1972), os sítios de adsorção por fosfatos dos óxidos de ferro podem estar bloqueados por grupamentos silanois que também se fixam fortemente a esses colóides. Esta última hipótese se torna provável, uma vez que estes solos embora situem-se entre os mais intemperizados apresentam baixos teores de gibbsita, evidenciando uma fraca dessilicificação da caolinita.

As análises mineralógicas da fração argila feitas por difratometria de raios-X revelam a predominância absoluta de caolinita bem cristalizada com picos a 7,2 Å e 3,56Å, seguida de pequena quantidade de gibbsita com pico a 4,85 Å. Na Figura 5 são apresentados os gráficos dessas análises que mostram uma grande semelhança mineralógica tanto para a fração argila fina como para a argila total do solo natural, concordando com os dados de GALHEGO e ESPINDOLA (1975).

Nos difratogramas de raios-X referentes aos tratamentos com aplicação de basalto alterado (Figuras 5a e 5d) é constatada a ocorrência de minerais com espaçamentos de 10Å, que embora débil, caracteriza a presença da montmorilonita de alta carga saturada com potássio, que sofreu redução do espaçau

Figura 5. Difratoigramas de raios-X da fração argila. a. das amostras saturadas com K^+ , b. da argila total, média e fina, c. as amostras saturadas com Mg , d. para as camadas 0-25cm e 25-50 cm da amostra a_3 .

mento basal, tal como pressupõe MIELNCZUK (1978). A pequena proporção de montmorilonita na fração argila indica o pequeno grau de dispersão em que se encontra o basalto alterado, tal como nos referimos anteriormente e assim justifica o baixo valor da CTC encontrado pelo método do azul de metileno descrito por HANG e BRINDLEY (1970) e PAIVA NETTO e PACCOLA (1974). Os resultados mais baixos avaliados por esse método podem ser explicados, ou pela ocorrência de um comportamento da nontronita semelhante à vermiculita, por redução do espaçamento basal, citado por ALEXIADES e JACKSON (1965), CHU (1977) e CHU e JONSON (1979), ou ainda pelo fenômeno da histerese de troca iônica descrito por Van BLADEL e LAUDELOUT (1967).

4.2. Interação entre Solo e Basalto Alterado.

A aplicação do basalto alterado visando promover um aumento na capacidade de troca catiônica do solo, traz, como consequência inerente aos teores de elementos nutrientes nele contidos, um aumento da fertilidade do solo. Tal como o obtido por PIERI (1977) com a aplicação de ghoetita e fosfato monocálcico, a elevação da CTC do solo pela adição de basalto alterado à nontronitas, assume aspectos de importância, levando-se em conta a longa durabilidade do efeito produzido, quando se compara com a aplicação de matéria orgânica de caráter mais efêmero.

A granulometria do material empregado neste trabalho, bem como a pequena dispersão da fração argila, já comenu

tados anteriormente, assume dois aspectos distintos e de efeitos contrários. Por um lado, o pequeno grau de dispersão das argilas retardam as reações de troca iônica como relatam VAN BLADEL e LAUDELOUT (1967), diminuindo a velocidade de fornecimento de nutrientes à solução do solo e conseqüentemente às raízes das plantas. Por outro lado, essa mesma situação impede que ocorra a migração das argilas de alta atividade para camadas mais profundas do perfil (Figura 5d), bem como retarda as perdas de nutrientes por lixiviação.

Outro aspecto positivo da aplicação de nontronitas ao solo, refere-se ao fornecimento de sílica solúvel ao solo por degradação da rede cristalina desses minerais que são mais intemperizáveis, tal como afirmam NOVAK e ČIČEL (1978) e, considerando ainda, que os latossolos são normalmente pobres em sílica solúvel apreciando-se os relatos de ROSS et alii (1974) e GASCHO e ANDREIS (1974) que propuseram a aplicação de silicato de cálcio para a correção de tal deficiência.

A técnica utilizada por SINGH et alii (1979) na Índia, aplicando camadas de bentonita formando uma barreira sub-superficial para evitar a perda de água por percolação, provavelmente, não seria adequada às nossas condições climáticas, onde certamente provocaria erosão laminar devido ao excesso de precipitação em determinados períodos do ano como mostra a Tabela 4.

As argilas nontroníticas que predominaram no processo de alteração do basalto empregado neste trabalho e que

ocorre em grandes extensões geológicas possuem características mineralógicas muito diversas daquelas referentes aos colóides existentes no solo, o que, segundo COLEMAN e PEECH (1954) apresentam propriedades de troca iônica e seletividade também diferentes.

Essas diferenças refletem-se diretamente nos índices de relações de atividade e conseqüentemente na absorção de nutrientes pelas plantas, bem como nas perdas por lixiviação, principalmente quando ocorrem mudanças no pH, uma vez que a maior proporção das cargas das nontronitas são permanentes.

4.3. Análises Químicas

4.3.1. Do basalto alterado

Este material foi utilizado neste trabalho, numa tentativa de caracterizá-lo como um melhorador de solo. É constituído predominantemente de nontronitas na sua fração argila, e a Tabela 3 mostra os teores dos principais elementos químicos, para fins de fertilidade, obtidos pela análise química de rotina.

Os resultados da análise do basalto alterado mostram que os teores dos elementos nutrientes cálcio e magnésio ocupam 85,6% dos sítios de troca enquanto que o potássio deve ser mais dificilmente cedido à solução do solo, tendo-se em vista as considerações de NYE et alii (1961) e NAFADY (1972) sobre a adsorção e dessorção do potássio em solos com baixo teor neste elemento.

Os valores mais altos da CTC determinada, em relação a CTC calculada, revelam a existência de 14 meq/100g de cargas dependentes de pH concordando com as afirmações de MAES et alii (1979).

A quase total ausência de matéria orgânica neste material também sugere que a alteração da rocha original tenha ocorrido fundamentalmente por processo de hidrólise associada ao mecanismo hidrotermal. Dada a pequena intensidade de colorações avermelhadas e a presença do mineral de argila nontronita, que contém o ferro na forma bivalente, exclui-se também, o processo de alteração por oxidação (MASON, 1971).

O valor da CTC de 80,04 meq/100g para o material total que contém 70% de argila, permite-nos avaliar a CTC da fração argila em 114,34 meq/100g se considerarmos nula a CTC das demais frações. O índice V% apresenta um valor bastante alto de 86,6% permitindo prever que os ions Ca e Mg sejam facilmente deslocados da fase trocadora para a solução do solo. De acordo com MIELKNIZUK (1978) essas argilas podem ser classificadas como de alta densidade de carga e, portanto, podem fixar o potássio.

O teor de fósforo solúvel de 3,74 meq/100g fornece-nos um valor aproximado de 2,65 g de P_2O_5 /Kg de material o que é um valor anormalmente alto de fósforo solúvel para esse material geológico, sugerindo interessantes estudos sobre a geoquímica deste elemento em alterações dessa natureza.

De um modo geral os dados das análises químicas

mostram que o material reúne propriedades que o tornam passí
vel de estudos com a finalidade de caracterizá-lo como um me
lhorador de solo.

4.3.2. Do solo

O solo escolhido para o experimento de campo a
presenta características químicas bem opostas ao material em
pregado. A CTC de 3,51 meq/100g, é constituído fundamentalmente
por cargas pH dependentes dos óxidos de ferro e alumínio e
da matéria orgânica. O seu índice de saturação em bases de
21,6% mostra o seu caráter distrófico, saturado quase que es
sencialmente por hidrogênio e alumínio. O teor de matéria orgâni
ca é baixo, assim como o valor do pH. O teor de fósforo solúvel
apresenta-se em nível médio, o que até certo ponto é sur
preendente, em função do baixo valor de pH, ressaltando-se en
tretanto que, adubações fosfatadas tenham sido executadas pe
riodicamente em tal solo. De um modo geral o solo é caracteriz
ado por um baixo potencial químico necessitando de constantes
e controladas fertilizações minerais e orgânicas (Tabela 2).

4.3.3. Do experimento

As amostras do solo para análises químicas fo
ram coletadas nos anos de 1978 e 1979, isto é, um e dois anos
após a aplicação do material. Para cada tratamento, foi coletada
uma amostra composta por repetição e após a secagem ao ar e

peneiramento (2 mm) foram misturadas quantidades iguais de cada repetição. Nesta mistura foram realizadas todas as análises do referido tratamento.

A capacidade de troca catiônica do solo que inicialmente possuía um valor de 3,51 meq/100g, no ano seguinte elevou-se para aproximadamente 4,0 meq/100g apenas pelo efeito da adubação (Tabela 5) ao mesmo tempo que a matéria orgânica elevou-se de 0,57% para aproximadamente 0,93%, sugerindo que o aumento da CTC tenha sido também devido a elevação do teor de matéria orgânica e não apenas à adubação fosfatada como sugere PIERI (1977). A dose mais alta de basalto alterado aplicado ao solo juntamente com a adubação promoveram um aumento na CTC para valores próximos a 6,5 meq/100 g o que equivale a aproximadamente duas vezes o seu valor inicial (Tabela 5 e Figura 23).

Os valores da CTC na coluna A₁ da Tabela 5 mostram as diferenças entre os métodos de análise, sendo maiores os resultados obtidos com o método do acetado de cálcio a pH 7,0, a seguir está o mesmo método a pH 5,0 e por último o método do azul de metileno, concordando com as afirmações de Van RAIJ e PEECH (1972) de que as cargas dependentes de pH são também dependentes do íon considerado bem como da sua concentração. Os valores da CTC bem mais baixos com o azul de metileno deve-se, portanto, ao fato de ter sido usada uma solução 0,1 N de azul de metileno enquanto o método do acetato de cálcio usa solução 1 N. Este fato isolado, entretanto, não seria razão suficiente para levar à obtenção de valores tão baixos, pois o complexo formado entre o íon molecular do azul de metileno e

os colóides do solo possui valores de pK bem menores do que para o ion cálcio. A razão mais evidente para tal fato relaciona-se ao estado de dispersão incompleta da fração argila do material adicionado, como já nos referimos anteriormente, dificultando a penetração do azul de metileno pelo fenômeno de histerese da troca, citada por Van BLADEL e LAUDELOUT (1967) devido as dimensões do ion ($17,0 \times 7,6 \times 3,25 \text{ \AA}$) em relação aos espaçamentos das camadas internas das argilas 2:1 ($16 \text{ \AA}$, Figura 4) como afirmam HANG e BRINDLEY (1970). Não se refere, neste caso, à presença de vermiculita como poder-se-ia supor pela técnica descrita por CHU e JOHNSON (1969).

Na Tabela 5 os dados da coluna B₁, referem-se à CTC após tratamento das amostras com H₂O₂ para eliminação da matéria orgânica e o grau de oxidação desse componente do solo é mostrado pelos resultados da análise química contidos na coluna B₂. Como pode-se observar a CTC devida à matéria orgânica varia de 1,69 a 2,18 meq/100g de terra (Coluna C da Tabela 5) o que equivale a aproximadamente 55% da CTC do solo natural, concordando com as afirmações de SIBAND (1972). Tomando-se em consideração os teores de matéria orgânica da coluna A para o ano de 1979 podemos chegar aos resultados de CTC da matéria orgânica que variam de 173,77 a 260,24 meq/100g de m.o. (Tabela 5). Essa grande variação na CTC da matéria orgânica leva-nos a concluir que o teor total de matéria orgânica tem pouco significado do ponto de vista de propriedades coloidais, pois engloba frações da matéria orgânica em vários estágios de humi

ficação, sugerindo a necessidade de determinação da matéria orgânica apenas na fração coloidal.

Durante o período do ensaio não se observaram variações sensíveis no teor de matéria orgânica no solo, como mostram os dados da coluna A_2 da Tabela 5. Entretanto, percebe-se uma certa tendência à elevação do teor médio de matéria orgânica de 0,91% para 1,13% do solo sem adição de basalto alterado e para a maior dose de aplicação, respectivamente.

Essa tendência, provavelmente, poderia acentuar-se com um tempo mais longo de observação pois a adição do basalto alterado promoveu uma elevação na CTC e consequentemente da superfície específica do solo propiciando uma maior estabilidade da matéria orgânica pela formação de complexos estáveis organo-minerais como se referem Van OLFEN (1962), ALLISON (1973) e PIERI (1977). A elevação dos teores dos elementos nutrientes de um modo geral, pela aplicação de basalto alterado, também deve ter contribuído para esse aumento no teor de matéria orgânica do solo, provavelmente, pelo maior crescimento vegetal e pelo aumento da atividade microbiológica do solo.

Efeitos muito significativos da aplicação do basalto alterado no solo são percebidos nos teores de cálcio, que se elevou de 0,6 meq/100g no solo natural para 1,5 meq/100 g com a aplicação da maior dose de basalto alterado. (Tabela 6).

Este aumento no teor de cálcio ocorre sem haver alteração no pH do solo como pode ser observado na Tabela 7 vindo de encontro as proposições de MUNNS (1976) e AYRES (1961), para o aumento no teor de cálcio necessário à plantas sensí-

Tabela 6. Teores dos principais elementos químicos no basalto alterado e no horizonte Ap (0-25cm) do solo e dos tratamentos, em condições de campo, coletadas nos anos de 1978 e 1979.

Tratamentos	Teor trocável ou solúvel em meq/100g de terra fina seca ao ar (T.F.S.A.)															
	Ca ²⁺		Mg ²⁺		K ⁺		Al ³⁺		H ⁺		PO ₄ ³⁻		(1)CTC		V%	
	(2)78	79	78	79	78	79	78	79	78	79	78	79	78	79	78	79
a ₀ b ₁	0,56	0,44	0,10	0,10	0,10	0,05	0,62	0,48	1,97	2,34	0,30	0,16	3,35	3,40	22,7	21,8
a ₀ b ₂	0,65	0,43	0,10	0,12	0,10	0,06	0,52	0,32	2,00	2,36	0,24	0,19	3,37	3,48	25,2	23,1
a ₀ b ₃	0,61	0,43	0,08	0,10	0,06	0,04	0,72	0,40	2,21	2,36	0,23	0,15	3,68	3,34	20,4	17,3
a ₁ b ₁	0,55	0,50	0,14	0,22	0,11	0,05	0,60	0,40	1,94	3,08	0,29	0,17	3,34	4,06	23,9	19,0
a ₁ b ₂	0,80	0,50	0,23	0,20	0,13	0,05	0,58	0,40	2,02	2,86	0,27	0,16	3,56	4,01	26,9	18,6
a ₁ b ₃	0,67	0,50	0,16	0,22	0,10	0,05	0,56	0,32	1,70	3,20	0,26	0,17	3,19	4,29	29,1	17,9
a ₂ b ₁	1,18	0,75	0,43	0,39	0,13	0,06	0,60	0,48	1,70	3,16	0,37	0,24	4,04	5,07	43,1	23,7
a ₂ b ₂	1,22	0,69	0,41	0,39	0,10	0,05	0,59	0,56	2,14	3,06	0,39	0,26	4,44	5,01	38,7	22,1
a ₂ b ₃	1,05	0,63	0,39	0,32	0,10	0,05	0,71	0,40	2,10	3,32	0,38	0,18	4,35	4,90	35,4	20,2
a ₃ b ₁	1,63	1,44	0,60	0,59	0,10	0,06	0,70	0,48	2,21	3,54	0,41	0,35	5,23	6,10	44,3	34,1
a ₃ b ₂	1,68	1,26	0,68	0,49	0,11	0,06	0,63	0,48	1,89	3,40	0,49	0,36	4,99	5,69	49,5	31,8
a ₃ b ₃	1,13	0,98	0,39	0,49	0,10	0,06	0,66	0,40	2,14	3,46	0,38	0,29	4,42	5,39	36,7	28,3
a ₀ b ₀ (77)	0,59	n.d.	0,10	n.d.	0,07	n.d.	0,65	n.d.	2,10	n.d.	0,22	n.d.	3,51	n.d.	21,6	n.d.
M	38,20	n.d.	18,08	n.d.	0,31	n.d.	1,44	n.d.	7,76	n.d.	3,74	n.d.	66,15	n.d.	86,6	n.d.

(1) CTC - calculada pela soma das bases mais H⁺ e Al³⁺.

(2) 77 - 78 - 79 - anos das amostragens do solo.

Tabela 7. Determinações analíticas de pH, pHo e ZPNC das amostras do horizonte Ap dos tratamentos (mistura das três repetições) nos anos de 1978 e 1979 e do basalto alterado.

Basalto Alterado ton/ha	Tratamentos	pH								pHo				ZPNC (79)	
		78	79		(1)	79a			(2) _A	(3) _B			(4) _F		
		H ₂ O	H ₂ O	KCl	H ₂ O	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂		C	D	E		G	
0	a ₀ b ₁	4,70	5,03	4,02	3,50	2,77	2,60	2,55	3,60	3,20	6,75	n.d.	2,72	2,65	
	a ₀ b ₂	4,60	5,14	4,12	3,46	2,74	2,61	2,58	3,50	3,18	5,70	n.d.	2,67	2,55	
	a ₀ b ₃	4,50	4,97	3,97	3,52	2,77	2,57	2,59	3,40	2,87	6,60	4,40	2,61	2,40	
16	a ₁ b ₁	4,70	4,98	4,01	3,68	2,81	2,67	2,43	3,35	3,00	6,90	n.d.	2,18	2,00	
	a ₁ b ₂	4,70	5,05	4,01	3,58	2,74	2,64	2,44	3,55	2,95	4,10	n.d.	2,18	2,00	
	a ₁ b ₃	4,80	5,05	3,99	3,50	2,69	2,62	2,42	3,80	3,08	3,35	n.d.	2,02	2,65	
32	a ₂ b ₁	4,80	5,06	4,06	3,53	2,66	2,60	2,37	3,35	3,00	3,85	n.d.	1,97	2,20	
	a ₂ b ₂	4,80	4,98	3,90	3,55	2,65	2,58	2,40	3,30	2,80	3,90	n.d.	1,78	2,15	
	a ₂ b ₃	4,70	5,02	3,94	3,65	2,65	2,62	2,38	3,30	3,00	3,70	n.d.	1,71	2,30	
48	a ₃ b ₁	4,80	5,05	3,93	3,59	2,47	2,36	2,28	3,15	3,00	3,80	n.d.	1,85	2,35	
	a ₃ b ₂	4,80	5,12	4,01	3,56	2,56	2,46	2,27	3,35	2,95	3,60	n.d.	1,82	2,20	
	a ₃ b ₃	4,80	5,06	3,99	3,62	2,65	2,56	2,32	3,20	3,10	3,50	n.d.	1,53	2,30	
	M	n.d.	5,77	4,35	3,00	1,80	1,97	1,55	(8)n.t.	n.t.	n.d.	n.d.	(-8,37)	n.t.	
	a ₀ b ₀	4,70	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	

(1) solo lavado com HCl 0,01N em seguida com H₂O até ausência de Cl⁻ (teste AgNO₃). (2) A-determinado pelo método da adição ($\Delta pH=0$). (3) B-determinada pelo método de titulação contínua; C-em solo natural; D-em solo tratado com H₂O₂; E-em solo sem óxidos de ferro livres. (10) F-calculado pela equação $ZPNC = pHo + \frac{\sigma_p}{1,67 \cdot 10^{-6} n^{1/2}}$ sendo $\sigma_p = -[K^+ - Cl^-]$ e pHo o da coluna A; G-pH onde a adsorção $K^+ = Cl^-$ pelo método gráfico (Fig. 20).

veis, o que não poderia ser conseguido apenas com a adição de calcário como corretivo da acidez, do alumínio e manganês.

Entretanto, a correspondência entre o teor de cálcio obtido por análise e a fertilidade real não é usual em oxissolos segundo BRENES e PEARSON (1973) e, de acordo com MUNNS e FOX (1977b) necessita de correlações com o crescimento da planta. Para ELGABALY e WIKLANDER (1949) as plantas de trigo absorvem mais cálcio de solos de baixa CTC com caolinita que daqueles de alta CTC com bentonitas e, portanto, as correlações neste caso se fazem ainda mais necessárias.

Ademais, segundo MUNNS e FOX (1977a), a correção da acidez com calcário provoca um aumento na CTC fazendo com que o nível de cálcio na solução do solo seja mantido em baixos níveis, havendo um tamponamento desse íon.

O efeito do cultivo, com absorção de nutrientes pelas plantas mais as perdas por lixiviação, provocou uma diminuição no teor de cálcio de 1978 para 1979, sendo que a redução foi de 30% para o solo natural e de apenas 20% para o solo sob efeito da maior dosagem de basalto alterado. A relação Ca^{2+} /cations totais elevou-se de 0,12 no solo natural para 0,22 com a maior dose basalto alterado, passando para níveis mais adequados segundo CARTER et alii (1979). Para o potássio não foram observadas, praticamente, mudanças nos teores trocáveis desse elemento, pelo efeito da adubação e mesmo com a adição de basalto alterado, mantendo-se em níveis baixos em torno de 0,1 emg/100 g de terra. Esta situação é perfeitamente explicável

pois nem o adubo usado nem o basalto alterado somam quantidades apreciáveis de potássio e aquele contido pelo basalto encontra-se, de acordo com as opiniões de LEE e WIDDOWSON(1977), BLAKEMORE (1973) e NAFADY (1972) o potássio trocável em solos tropicais perde-se rapidamente ou é absorvido pelas plantas,sendo que os solos empobrecidos nesse elemento o fixam com maior energia e o cedem em menor quantidade.

Estes fenômenos podem explicar, também, associados indubitavelmente à elevada absorção de potássio pela cana-de-açúcar a grande diminuição no conteúdo deste elemento de 0,1 emg/100g de terra para 0,05 emg/100g de terra em apenas um ano de cultivo. (Tabela 6).

As características mineralógicas estruturais dos minerais de argila (nontronitas) presentes no basalto alterado permitem classificá-las segundo MIELNCZUK (1978) de argilas de alta carga e portanto com possibilidade de fixar potás-sio por redução do espaçamento basal, como podemos observar nos difratogramas de raios-X (Figura 4) com variação de 16 Å para 12,2 Å por saturação com potássio.

Essa retrogradação do potássio, embora considerada na prática como efeito negativo, na realidade, se considerada a longo prazo preparam as reservas de potássio como afirmam DAWDY e HUTCHESON (1963), BLANCHET et alii (1965) e ademais, segundo o I.P.I. (1977), o potássio trocável determinado pela análise do solo não dá informações satisfatórias sobre o nível de potássio prontamente disponível, a menos que relacio-

nado ao teor e tipo de minerais de argila presentes no solo.

Os baixos teores de potássio encontrados tanto para o basalto alterado como para o tratamento com a maior do se tem pouco significado pois, segundo GREWAL e SINGH (1979) os métodos de extração de potássio diferem grandemente entre si e de solo para solo, concluindo-se que os níveis críticos para determinada cultura variam com o método e tipo de solo.

A diferença entre a CTC determinada e a calculada, para o basalto alterado, em parte, pode ser explicada por esta variação na extração do potássio.

Por outro lado, considerando-se que os solos tropicais, altamente intemperizados, praticamente não contém minerais de reserva para os nutrientes, principalmente para o potássio, podemos aventar uma possibilidade de utilização desse material enriquecido em potássio, através da sua preparação por troca iônica com sais de potássio, obtendo-se um produto de menor solubilidade que os seus sais.

O magnésio é um elemento que encontra-se, normalmente, em baixos teores nos solos tropicais altamente intemperizados, e o presente caso não se faz exceção, a despeito de ter sofrido duas ou três aplicações de calcário dolomítico em anos que antecederam o experimento. Entretanto, a aplicação de basalto alterado elevou o teor de magnésio trocável de 0,1 emg/100g de terra no solo natural para 0,6 emg/100g de terra, sendo o elemento que alcançou maior aumento porcentual, com a dosagem mais alta aplicada (Tabela 5).

No que se refere a adubação, as doses aplicadas, praticamente não interferiram nos teores de magnésio trocável como pode-se observar pelos dados das colunas b_1 , b_2 e b_3 da Tabela 8 para o elemento.

Os teores de magnésio trocável no solo, praticamente, não sofreram variações com o cultivo, entre os anos de 1978 e 1979. O processo de colheita da cana-de-açúcar através da queima da palha e a incorporação dos ponteiros da planta, restituem grande parte do magnésio absorvido pelas mesmas, o que explica em parte, a manutenção do nível desse elemento no solo.

A despeito das observações de CHRISTENSON e SOLL (1978) de que em alguns solos arenosos a absorção de magnésio pelas plantas não se correlaciona nem com o seu teor trocável e nem com o teor total, mas sim com a composição mineralógica da fração argila média, em parte também afirmado por LONGSTAFF e GRAHAN (1951), SALMON e ARNOLD (1963) e RICE e KAMPRATH (1968), a elevação do teor de magnésio obtida no presente trabalho provocou alterações nas relações iônicas do solo para valores mais adequados segundo as preconizações de CARTER et alii (1979). Os valores das relações iônicas Ca^{2+}/Mg^{2+} sofreu um aumento, com a aplicação do basalto alterado, passando de 0,2 no solo natural para 0,5 para as maiores doses aplicadas, valor este que situa-se em posição intermediária aos limites propostos por CARTER et alii (1979).

As diversas dosagens de basalto alterado aplica

Tabela 8. Média dos teores dos principais elementos químicos, por fator, no horizonte Ap(0-25cm) do solo e dos tratamentos em condições de campo nos anos de 1978 e 1979.

Tratamentos			a_1	a_2	a_3	a_4	b_1	b_2	b_3
Teor trocável em meq/100g T.F.S.A.	Ca^{2+}	78	0,60	0,67	1,11	1,56	0,98	1,09	0,88
		79	0,43	0,50	0,69	1,22	0,78	0,72	0,63
	Mg^{2+}	78	0,09	0,18	0,41	0,59	0,32	0,35	0,26
		79	0,11	0,21	0,37	0,52	0,33	0,30	0,28
	K^+	78	0,09	0,11	0,11	0,10	0,11	0,11	0,09
		79	0,05	0,05	0,05	0,06	0,05	0,05	0,05
	Al^{3+}	78	0,62	0,58	0,63	0,66	0,63	0,58	0,66
		79	0,40	0,37	0,48	0,45	0,46	0,44	0,38
	H^+	78	2,06	1,89	1,98	2,08	2,00	2,01	2,04
		79	2,35	3,05	3,18	3,47	3,03	2,92	3,09
Teor solúvel em meq/100g	PO_4^-	78	0,27	0,27	0,38	0,43	0,34	0,35	0,31
		79	0,17	0,17	0,23	0,33	0,23	0,24	0,20

das ao solo não provocam alterações apreciáveis no teor de alumínio trocável, variando apenas nos períodos analisados (Tabelas 6 e 8). Estes resultados estão perfeitamente dentro do esperado uma vez que o basalto alterado possui um pequeno teor de alumínio trocável (1,44 emg/100g) em relação à sua CTC (80,04 emg/100g). É oportuno observar-se que este pequeno teor relativo de alumínio trocável neste material com alta proporção de argilas 2:1 está de acordo com SCHWERTMAN e JACKSON (1964) de que a maior parte dos ions hidroxí-alumínio não podem ser extraídos por sal neutro não tamponado, tal como o método usado no presente trabalho. Contudo, esta forma de alumínio, provavelmente, deve estar presente fazendo parte da acidez titulável como sugere KAPOOR e GOSWAMI (1978) que também a considera como componente da CTC devida às cargas pH-dependentes. Na forma de hidróxido de alumínio encontra-se polimerizado situando-se nas intercamadas de argila como afirmam RICH (1960), SHEN e RICH (1962) e COLEMAN e THOMAS (1964) não sendo extraível por sal neutro e bloqueando cargas para adsorção de outros ions. Os altos teores de argilas 2:1 podem, também, fornecer por dissolução, quantidades de sílica (NOVAK e ^VCICEL, 1978), suficientes para complexar boa parte do alumínio como sugerem HERBILLON et alii (1977).

Os níveis de adubação aplicados ao solo praticamente não interferiram nos teores de alumínio trocável no ano de 1978, contudo, para o ano de 1979 parece haver uma tendência de manutenção de teores mais elevados desse elemento para

as dosagens mais altas de adubo. A diminuição do teor de alumínio trocável de 1978 para 1979, pode também ser explicada por reações de precipitação entre o alumínio e o fósforo solúvel, acarretando uma diminuição nos teores deste último, o que é confirmado pelos dados da Tabela 8. A discreta elevação do pH, para o mesmo período, também pode ter sido a causa da neutralização de parte do alumínio trocável como comentam SCHWERTMANN e JACKSON (1963 e 1964), VIOLANTE e VIOLANTE (1973) e DIXIT (1979).

A elevação do teor de fósforo solúvel com a aplicação de basalto alterado foi um dos efeitos mais importantes observados neste trabalho. No ano de 1978 os dados mostram uma elevação de 0,27 emg/100g para o solo sem aplicação de basalto para 0,43 emg/100g para o tratamento com a maior dosagem aplicada, o que representa um aumento de 60% no teor desse elemento passando de nível médio para nível alto. Do ano de 1978 para 1979 observa-se uma diminuição geral em todos os tratamentos em 0,1 emg/100g, obtendo-se uma relação de 1:2 entre o solo sem aplicação e aquele com aplicação da maior dosagem de basalto alterado (Tabelas 6 e 8).

Essa elevação no teor de fósforo solúvel de 0,27 para 0,43 emg/100 g equivale a uma aplicação de 300 Kg de P_2O_5 por hectare. Entretanto, quando se considera o teor de 3,74 emg/100g de PO_4^{3-} encontrado na análise do basalto aplicado, chegamos ao valor de equivalencia de apenas 108 Kg de P_2O_5 por hectare, revelando que aproximadamente a 192 Kg P_2O_5 foram

liberados do solo por efeito da reação entre o basalto alterado e o solo.

Esses efeitos devem, fatalmente, ser devidos às reações entre a sílica solúvel e as superfícies dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, liberando o fosfato adsorvido, como propõem OBIHARA e RUSSEL (1972) e HERBILLON et alii (1977) ou ainda como sugere GAUR (1969).

Praticamente, pouca ou quase nenhuma variação é observada nos teores de fósforo solúvel por influência da adubação aplicada, equivalente a 32,0; 25,6 e 19,2 Kg de P_2O_5 por hectare, respectivamente aos níveis b_1 , b_2 e b_3 (Tabela 8).

4.4. Características Eletroquímicas do Basalto Alterado e do Solo sob Efeito dos Diversos Tratamentos.

4.4.1. pH.

O índice pH que mede a atividade dos ions hidrogênio na solução do solo há muito tempo utilizado como medida da reação do solo, pode também ser empregado para verificar o grau de seletividade dos colóides do solo à adsorção dos diversos ions.

Os dados da Tabela 7 mostram que não houve variação no pH do solo no ano de 1978 tanto para os níveis de adubação, quanto para as dosagens de basalto alterado adicionado ao solo, permanecendo em torno de 4,7 que era o valor do pH original do solo. Para o ano de 1979 nota-se uma discreta ten

dência à elevação do pH para valores próximos a 5,0 para todos os tratamentos não se observando influência de nenhum dos fatores, adubação ou basalto alterado. Os valores de pH encontrados são considerados baixos e, portanto, o solo acha-se em condições de apresentar sesquióxidos associados aos minerais de argila bloqueando sítios de troca provocando diminuição da CTC tal como sustentam RICH e OBENSHAIN (1955). Ademais, KINNINUR et alii (1975) mostram que os sesquióxidos de ferro e alumínio também sofrem influência do pH do meio alterando suas capacidades de adsorção de cálcio. Os solos dos tratamentos com aplicação de basalto alterado, que contêm argilas do tipo 2:1, podem apresentar a formação de complexos $Al(OH)_3$ - montmorilonita muito estáveis devido ao baixo valor do pH, fato relatado por HSU (1968). Os precipitados de alumínio também podem estar presentes nas intercamadas dessas argilas, como apontam RICH (1960), SHEN e RICH (1962) e COLEMAN e THOMAS (1964), não sendo extraível com sal neutro e, assim, de acordo com HSU e RICH (1969) e SCHUWERTMANN e JACKSON (1964) constituem-se em um bloqueio para a adsorção de outros íons. Estas reações entre as argila 2:1 e o alumínio parecem explicar, pelo menos em parte, a diminuição dos teores desse elemento do ano de 1978 para 1979, sem que houvesse ocorrido uma elevação substancial do pH.

Os valores do pH medido em KCl 1N (Tabela 7) são sempre inferiores àqueles medidos em água (ΔpH é negativo) (Tabela 9) o que, segundo Van RAIJ e PEECH (1972), indica que ZPC situa-se abaixo do valor do pH do solo. Entretanto os valores

Tabela 9. Resultados de ΔpH , σ_p , σ_v e σ_t e valores de pH para os tratamentos e o basalto alterado.

Tratamentos	(1) ΔpH				(2) σ_p meq/100g				pH	(3) σ_v meq/100g		(7) σ_t meq/100g
	A	B	C	D	E	G	F			H	I	
$a_0^{b_1}$	-1,01	-0,73	-0,90	-1,10	-0,68	-1,12	-0,63		3,60	-2,45	-3,08	
$a_0^{b_2}$	-1,02	-0,72	-0,85	-1,01	-0,93	-1,11	-0,34	(4) (0,65)	3,50	-2,75	-3,09	(-3,40)
$a_0^{b_3}$	-1,00	-0,75	-0,95	-1,11	-0,86	-1,13	-0,40	(0,60)	3,40	-2,74	-3,14	(-3,34)
$a_1^{b_1}$	-0,97	-0,87	-1,01	-1,10	-0,98	-1,50	-0,63	(0,80)	3,35	-2,71	-3,34	(-3,51)
$a_1^{b_2}$	-1,04	-0,89	-0,94	-1,10	-0,87	-1,68	-0,93		3,55	-2,54	-3,47	
$a_1^{b_3}$	-1,06	-0,81	-0,88	-1,08	-0,71	-1,74	-1,09		3,80	-2,37	-3,46	
$a_2^{b_1}$	-1,17	-0,87	-0,93	-1,16	-0,93	-1,98	-1,07		3,35	-2,94	-4,01	
$a_2^{b_2}$	-1,08	-0,90	-0,97	-1,15	-0,81	-1,84	-1,06		3,30	-2,89	-3,95	
$a_2^{b_3}$	-1,08	-0,90	-0,97	-1,15	-0,69	-1,97	-1,09		3,30	-2,84	-3,93	
$a_3^{b_1}$	-1,12	-1,12	-1,23	-1,41	-0,69	-2,49	-1,12		3,15	-3,32	-4,44	
$a_3^{b_2}$	-1,11	-1,00	-1,10	-1,29	-0,95	-2,54	-1,27		3,35	-3,12	-4,39	
$a_3^{b_3}$	-1,07	-0,97	-1,06	-1,25	-0,61	-2,28	-1,13		3,20	-2,88	-4,01	
N	-1,92	-1,20	-1,03	-1,45	(5) n.c.	-54,37	-32,10	(6) n.t.	-22,93	-77,30		

(1) ΔpH - valores da diferença entre pH em soluções de eletrólitos e pH em H_2O ; A - solo natural, B, C e D - solo lavado com HCl 0,01N, (B - KCl, C - $MgCl_2$ e D - $CaCl_2$); (2) σ_p - cargas permanentes; E - calculadas pela equação $\sigma_p = n^{1/2} \cdot 1,67 \cdot 10^{-6} (pH - 2pK_a)$; F - calculadas pela equação $\sigma_p = -[K^+ - Cl^-]$; G - calculadas pela equação $\sigma_p = (pH - pK_a)$; (3) σ_v - cargas variáveis; H - calculadas pela equação $\sigma_v = -n^{1/2} \cdot 1,67 \cdot 10^{-6} (pH - pK_a)$; (4) - valores corrigidos graficamente. (5) n.c. - não calculável. (6) n.t. - não tem. (7) σ_t - cargas totais; I - calculada pela soma das colunas F + H.

absolutos de (ΔpH) apresentados na coluna A da Tabela 9 não tem o significado de maior ou menor distância entre ZPC e pH emprestados pelos referidos autores, uma vez que se trata de uma diferença entre logarítmos e, portanto, depende da sua posição. Ainda na Tabela 7, colunas 79a, observamos os valores de pH dos solos lavados com HCl 0,01N para remoção dos cations que saturam as cargas tornando-os homoiônicos saturados com H^+ . Os valores obtidos em água são muito semelhantes aos valores de pHo (coluna A da mesma Tabela): em solução de eletrólitos os valores de pH são sempre inferiores à água. Entre os eletrólitos podemos estabelecer a seguinte ordem decrescente: $H_2O > KCl > MgCl_2 > CaCl_2$ para todos os solos à exceção do basalto alterado. Para este material estabelece-se a sequência: $H_2O > MgCl_2 > KCl > CaCl_2$.

Através destes dados podemos concluir que tanto para o solo como para o basalto alterado o cálcio é o ion mais eficiente para deslocamento dos ions hidrogênio e, então, dizemos que as superfícies de troca desses sistemas coloidais como um todo apresentam uma maior seletividade por cálcio em relação ao hidrogênio, tendo em vista a utilização de um sal neutro não tamponado. Essa maior energia de retenção do sistema coloidal por cálcio parece ser uma regra mais ou menos geral nos solos, pois este ión sempre ocupa a maior fração das bases presentes. Os resultados aqui obtidos para o basalto contendo quase que essencialmente argilas silicatadas põem em discussão as afirmações de BAWEJA e MACKEAN (1975) sobre a fraca reten

ção do cálcio contra o deslocamento por hidrólise dos sítios de cargas pH-dependentes, porém concordam integralmente com MUNNS (1976 e 1977) para os sítios de carga nos humus dos oxis solos que apresentam forte afinidade pelo cálcio. As afirmações de MATTSON e LARSSON (1946) de que a caolinita possui energia de ligação mais alta por ions monovalentes que por cations divalentes estão em desacordo com os dados deste trabalho visto que a fração argila destes solos apresenta quase que exclusivamente esse mineral. Entretanto, estas incongruências são elucidadas pelas colocações de RICH e OBENSHAIN (1955) e DAVIDTZ e SUMMER (1965) a respeito da ocorrência de um recobrimento dos minerais de argila por óxidos de ferro constituindo-se num bloqueio das cargas daqueles minerais que assumem comportamento anômalos em solo ferralíticos. Segundo KINNINURGH et alii (1975) os hidróxidos de ferro e alumínio apresentam adsorção preferencial por cálcio em relação a ions monovalentes. Van OLFEN (1963) afirma que da mesma forma, a matéria orgânica também pode associar-se as partículas de argila resultando variações no comportamento dos solos.

Em seguida observamos que o solo segue a ordem da série liotrópica tal como proposto por GIESEKING e JENNY (1936), enquanto que no basalto alterado ocorre uma inversão entre potássio e magnésio havendo maior afinidade pelo potássio obtendo-se valores de pH mais baixos. Estes resultados são muito coerentes com as reações desse material no solo promovendo um aumento no teor de magnésio trocável sem, entretanto, causar incrementos no teor de potássio. Essa maior afinidade por

potássio pode ser observada na Figura 25 mostrando que as adi
ções crescentes de basalto alterado propiciaram uma maior re
tenção de potássio em relação ao cálcio e magnésio.

As diferenças entre o pH em H_2O e o pH em solu-
ção de eletrólitos não tamponados representam a quantidade de
ions hidrogênio deslocados das cargas permanentes do solo. Co
mo, no caso, o cálcio foi o elemento que propiciou, um menor
valor de pH para todas as amostras as equações que descrevere
mos oportunamente serão definidas em função desse elemento, o
que, no entanto, não significa que todos os ions hidrogênio te
nham sido medidos, mas apenas que o cálcio foi mais eficiente
no deslocamento do hidrogênio.

É interessante notar-se que o pH de 4,7 para es
te solo, constituído em grande parte por colóides com cargas
altamente dependentes de pH, e que possui valores de pH₀ em
torno de 3,5 (coluna A, Tabela 7), tem em atividade quase que
exclusivamente as cargas permanentes, pois como afirmam MUNNS
e FOX (1977) a CTC aumenta de duas a tres vezes quando o pH
do solo varia de 4,8 para 7,1. Esta situação nos leva a con-
cluir que o valor da CTC determinada pela soma de cations tro-
cáveis é, em geral, falha e, assim boa parte dos nutrientes, po
tássio, cálcio e magnésio encontram-se de uma forma muito lá
bil no solo, fazendo parte da solução do solo uma vez que o hi
drogênio e o alumínio devem estar retidos com maior energia pe
los colóides.

4.4.2. pHo (ou ZPC)

De acordo com a definição de UEHARA e GILLMAN (1980), pHo é o valor de pH no qual o valor das cargas totais do solo $=\sigma_p$, sendo o ponto em que as cargas variáveis é igual a zero ($\sigma_v=0$) e a adsorção iônica ocorre às cargas permanentes. Outros autores como Van RAIJ e PEECH (1972), PIERI (1977) denominam o pHo de ZPC (ponto zero de carga) sendo, entretanto, esta última definição à sistemas onde apenas as cargas pH-dependentes estão presentes. O pHo é também o pH que independe da concentração de eletrólitos do meio, isto é, o ponto de cruzamento das curvas em diferentes concentrações.

A composição mineralógica do solo, bem como de toda a fração coloidal do solo interferem marcadamente nos valores de pHo. Dois métodos são usados na determinação do pHo, sendo um por titulação contínua (SCHWERTMANN e JACKSON, 1963 e DIXIT, 1979) cujos dados encontram-se na coluna A da Tabela 7) e outro chamado método da adição (Van RAIJ e PECCH, 1972; DIXIT, 1979 e UEHARA e GILLMAN, 1980) cujos dados da coluna C referem-se ao solo natural, os da coluna D ao solo tratado com H_2O_2 para destruição da matéria orgânica e os da coluna E para o solo sem matéria orgânica e deferrificado.

Os valores do pHo para o solo natural são maiores para o método da adição que para o método da titulação contínua, sendo resultados inversos aqueles obtidos por DIXIT (1979) para horizontes superficiais de um Hapludalf.

As diferenças entre os métodos devem-se prova

velmente a vários fatores que podem agir no mesmo sentido ou em sentido contrário. Alguns desses fatores citados por BÉRUBÉ (1967) e BLOK e BRUYN (1970) podemos destacar:

i) o tempo de reação no método de adição é mais longo; (ii) no método de titulação contínua os cations presentes no solo podem interferir na posição do pHo, principalmente no Al^{3+} , por não ter sido anteriormente eliminado por lavagem com sal neutro; (iii) erros provenientes das construções gráficas no método da adição uma vez que os pontos são muito distantes e o cruzamento entre as curvas é obtido graficamente.

As Figuras 6,7,8 e 9 apresentam as curvas de titulação através do método da titulação contínua e mostram uma maior regularidade gráfica devido ao grande número de pontos obtidos por este método e, as Figuras 10,11,12 e 13 contêm as curvas pelo método da adição.

Os dados da Tabela 7 mostram por ambos os métodos (colunas A e C) que os valores de pHo tendem a decrescer com o aumento da dosagem de basalto alterado, devido a elevação das cargas permanentes como afirmam Van RAIJ e PEECH (1972) revelando ainda que o basalto alterado não possui pHo.

Os baixos valores obtidos para o pHo são decorrentes da constituição mineralógica e da composição da fração coloidal não mineral do solo. Os baixos teores de gibbsita (Figuras 5a e 5c) e de óxidos de ferro livre (Tabela 1) não produzem valores elevados de pHo (Van RAIJ e PEECH, 1972 e PARKS, 1965) assim como a grande participação da caolinita e da maté-

Figura 6. Curvas de titulação potenciométrica pelo método contínuo na de terminação do pH_0 , para os tres níveis de adubação, nos tratamentos sem adição de basalto.

Figura 7. Curvas de titulação potenciométrica pelo método contínuo na de
 terminação do pHo para os três níveis de adubação, nos tratamen
 tos com adição de 16 ton/ha de basalto alterado.

Figura 8. Curvas de titulação potenciométrica pelo método contínuo na de
 terminação do pH₀ para os três níveis de adubação, nos trata-
 mentos com adição de 32 ton/ha de basalto alterado.

Figura 9. Curvas de titulação potenciométrica pelo método contínuo na de
 terminação do pH_e para os três níveis de adubação, nos tratamen
 tos com adição de 48 ton/ha de basalto alterado.

Figura 10. Curvas de titulação potenciométrica pelo método da adição na determinação do pH_0 , para os três níveis de adubação nos tratamentos sem adição de basalto alterado.

Figura 11. Curvas de titulação potenciométrica pelo método da adição na determinação do pHo, para os três níveis de adubação nos tratamentos com adição de 16ton/ha de basalto alterado.

Figura 12. Curvas de titulação potenciométrica pelo método da adição na determinação do pH_o, para os três níveis de adubação nos tratamentos com adição de 32 ton/ha de basal to alterado.

Figura 13. Curvas de titulação potenciométrica pelo método da adição na determinação do pH_0 , para os três níveis de adubação nos tratamentos com adição de 48 ton/ha de basal to alterado.

ria orgânica nas cargas deste solo tendem a diminuir os valores de pHo (PARKS et alii, 1967).

Essas afirmações são constatadas, na prática, quando observamos os dados da coluna D da Tabela 7, onde encontramos valores bem mais altos de pHo para os solos que sofreram oxidação da sua matéria orgânica. (Figuras 14, 15, 16 e 17).

Neste caso acentua-se ainda mais a ordem decrescente de valores de pHo com o aumento das dosagens de basalto alterado, com um grande conteúdo de argilas silicatadas 2:1, e que nem sequer possuem pHo (colunas A e C da Tabela 7).

O efeito dos óxidos de ferro livres na posição do pHo pode ser observado pelos dados da coluna E da mesma tabela, onde o valor do pHo para o solo deferrificado (após oxidação da m.o.) assume posição intermediária entre o solo natural e aquele onde apenas a matéria orgânica foi destruída, mostrando a sua participação no sentido de elevar o valor de pHo, (Figura 18). Como afirmam PARKS et alii (1967) o valor do pHo nos dá uma boa indicação da participação relativa dos diversos elementos do sistema coloidal do solo.

Os dados mostram, também, que não houve, praticamente, influência da adubação nos valores de pHo. (Tabela 2).

4.4.3. Ponto de carga líquida igual a zero (ZPNC ou PCLZ)

O ZPNC é o ponto de carga zero do sistema como um todo e, então, é chamado de ponto de carga líquida igual a

Figura 14. Curvas de titulação potenciométrica pelo método contínuo na determinação do pH₀ das amostras atacadas com H₂O₂ para destruição da matéria orgânica nos tratamentos sem adição de basalto alterado.

Figura 15. Curvas de titulação potenciométrica pelo método contínuo na determinação do pHo das amostras atacadas com H_2O_2 para destruição da matéria orgânica, nos tratamentos com adição de 16 ton/ha de basalto alterado.

Figura 16. Curvas de titulação potenciométrica pelo método contínuo na determinação do pH₀ das amostras atacadas com H₂O para destruição da matéria orgânica, nos tratamentos com adição de 32 ton/ha de basalto alterado.

Figura 17. Curvas de titulação potenciométrica pelo método contínuo na determinação do pH_o das amostras atacadas com H_2O para destruição da matéria orgânica, nos tratamentos com adição de 48 ton/ha de basalto alterado.

Figura 18. Curvas de titulação potenciométrica pelo método contínuo na determinação do pH_0 da amostra a_3 deferri-ficada após ataque com H_2O para destruição da matéria orgânica.

zero. De acordo com UEHARA e GUILLMAN (1980a) o ZPNC pode ser medido pela adsorção de ions em função do pH. Ao ZPNC alguns cations podem ser adsorvidos às cargas variáveis e, então, o total de cátions adsorvidos pode ser maior ou igual as cargas permanentes medidas a pH_o . A equação (15) mostra que ZPNC move-se em direção de pH_o com o aumento da concentração de eletrólitos e é menor que pH_o se σ_p for negativa, igual a pH_o se $\sigma_p = 0$, e maior que pH_o se σ_p for positiva. O ZPNC pode então, ser calculado de duas maneira: pela equação (15), ou pelo método gráfico, através do ponto de cruzamento entre as curvas de adsorção de K^+ e Cl^- em função do pH.

Na Tabela 7, os dados da coluna F referem-se ao método da equação e os da coluna 6 ao método gráfico. Podemos constatar que esses dados são mais elevados para o solo natural, sem aplicação de basalto, tendendo a decrescer com o aumento da dosagem de basalto aplicada. Para todos os tratamentos sempre o ZPNC é inferior a pH_o , mostrando a existência de cargas permanentes negativas.

Para o basalto alterado, a inexistência do ZPNC pelo método gráfico se deve a grande quantidade de cargas permanentes negativas desse material, em função da sua composição mineralógica de argilas 2:1 do grupo da nontronita.

A Figura 19Mc mostra a impossibilidade de intersecção entre as curvas. O valor obtido pelo método da equação (-8,37) também confirma essa impossibilidade por se tratar de um pH de sinal negativo e de valor absoluto muito alto (Tabela 7).

Figura 19. Ma - Curvas de titulação pelo método contínuo na de terminação do pHo do basalto alterado; Mb - Curvas de titulação pelo método da adição para determina ção do pHo do basalto alterado; Mc - Curvas de ad sorção de K^+ e Cl^- em função do pH para o basalto alterado.

Pelo método da equação percebe-se uma certa influência da adubação no ZPNC que tende a ser mais alto para os níveis de adubação também mais elevados. Essa influência tal vez se deva a alterações nas características das superfícies de cargas pela adsorção de fosfato como supõem MEKARU e UEHARA (1972), SCHALSCHA et alii (1972 e 1974) e GALINDO e BINGHAN (1977), uma vez que os outros elementos como o cálcio, potássio, magnésio e amônio, são eliminados pelas lavagens preconizadas no método.

A distância entre o ZPNC e o pHo é de certa forma proporcional a quantidade de cargas permanentes, mas melhor ainda, dá uma indicação da energia de adsorção do ion utilizado, às cargas de superfície dos colóides do solo, pois para um mesmo valor de σ_p a inclinação da curva será tanto menor quanto mais distante ZPNC de pHo.

As Figuras 20,21,22 e 23 mostram as curvas de adsorção de K^+ e Cl^- indicando as variações das cargas de superfície em função do pH. Por esses gráficos podemos observar que a partir de pHo, continua a haver um pequeno decréscimo no teor de K^+ adsorvido com o abaixamento do pH até o ZPNC, contrariando em parte a teoria de UEHARA e GILLMAN (1980a) que afirmam ocorrer ainda ao ZPNC alguns cátions às cargas variáveis e por isso o total de cátions adsorvidos podem ser maior que ao valor de pHo. Essa adsorção de cátions às cargas variáveis, podem existir, mas é muito difícil de precisar a sua ocorrência, uma vez que, com a abaixamento do pH e consequente aumento da concen-

Figura 20. Curvas de adsorção de K^+ e Cl^- em função do pH para determinação do ZPNC e σ_p das amostras sem adição de basalto alterado.

Figura 21. Curvas de adsorção de K^+ e Cl^- em função do pH para determinação do ZPNC e σ_p das amostras com adição de 16 ton/ha de basalto alterado.

Figura 22. Curvas de adsorção de K⁺ e Cl⁻ em função do pH para determinação do ZPNC e σ_p das amostras com adição de 32 ton/ha de basalto alterado.

Figura 23. Curvas de adsorção de K^+ e Cl^- em função do pH para determinação do ZPNC e σ_p das amostras com adição de 48 ton/ha de basalto alterado.

tração de ions H^+ na solução, ocorrerá um novo equilíbrio entre os ions K^+ adsorvidos à fase sólida e a solução, mascarando aquele fenômeno.

Essa diminuição no teor de K^+ adsorvido com a diminuição do pH provoca uma elevação nos valores de ZPNC, como pode ser constatado pelas discrepâncias entre os dados de ZPNC calculados pela equação(15)expressos na coluna F da Tabela 7 e os obtidos pelo método da equivalência entre K^+ e Cl^- adsorvidos, contidos na coluna G da mesma tabela. Essas diferenças são melhores percebidas nas amostras com valores de σ_p mais elevados.

4.4.4. Superfície específica e cargas de superfície.

As reações dos solos em relação aos elementos nutrientes para as plantas, são em maior parte reações entre as superfícies dos sólidos coloidais e a solução do solo.

A fração mineral coloidal criada pelos processos de formação dos solos, possuem superfícies ativas classificadas por HERBILLON et alii (1977) em duas categorias: (i) superfícies de óxidos e hidróxidos de Fe e Al que exibem forte afinidade por sílica solúvel, e (ii) superfícies de minerais silicatados que fornecem sílica à solução do solo num processo de intemperismo.

Qualitativamente, BOLT (1960) e JENSEN (1973) distinguem dois tipos de cargas no solo, um denominado de coulombiana que sempre estão presentes no solo e outro denominado

de não coulombiana ou específicas que podem ou não existirem no solo. Para Van OLFEN (1963) e UEHARA e GUILLMAN (1980a) os colóides do solo são classificados como: (i) colóides com carga elétrica constante, sendo o caso das argilas silicatadas onde as cargas provêm de substituição isomorfas no interior das unidades cristalográficas e que se manifestam na superfície do colóides, sendo independentes do meio, (ii) colóides de cargas variáveis que possuem características de cargas provenientes da adsorção de ions H^+ e OH^- às suas superfícies e que lhes determinam o potencial. Os sesquióxidos, a matéria orgânica e em parte a caolinita são colóides com cargas dependentes de pH.

Quantitativamente, NAFADY (1972) observou a relação Q/I depende da CTC e da extensão de superfície de troca.

Nenhuma dessas definições e conceituações sobre as superfícies coloidais dos solos, parece representar os fenômenos de reações dessas interfaces de modo a resolver em definitivo o problema, pois muitos são os fatores que entram em jôgo, e suas interações dão sempre reações muito variadas, constituindo-se em um vasto campo de pesquisa. Numa tentativa de procurar contribuir com a questão, permitimo-nos, também, dar uma conceituação, procurando abranger as anteriores. Assim, do ponto de vista constitucional os colóides do solo são sistematizados como: (i) colóides cristalinos abrangendo as argilas silicatadas de rede 2:1 com tres regiões distintas sendo a superfície interna, causada por substituição isomorfas, com

cargas permanentes; uma superfície externa com parte de cargas permanentes e parte pH-dependentes; e outra região planar com cargas pH-dependentes; outros colóides cristalinos são as argilas 1:1, também silicatadas, com pequena parte de cargas permanentes e grande parte de cargas pH-dependentes. Dentro desse mesmo grupo de colóides estão ainda os argilo-minerais não silicatados representados pelos óxidos de ferro cristalinos goethita e hematita e a gibbsita, todos com cargas pH-dependentes. (ii) colóides amorfos minerais (representados por alofana, hidróxidos de ferro e alumínio) e a matéria orgânica, todos com cargas dependentes de pH.

Do ponto de vista quantitativo e qualitativo de vemos considerar a densidade de carga, que depende da carga total pela extensão da superfície, e ainda as reações de interações entre os vários tipos de colóides, constituindo colóides de caráter misto ou de apenas um deles bloqueando os sítios de troca do outro.

Entretanto, por mais abrangente que se queira ser, sempre ficam muitos aspectos a serem considerados como por exemplo: se as cargas permanentes são específicas ou não, qual o grau de dependência da concentração iônica do meio e, assim a questão nunca fica fechada em definitivo.

A medida da superfície específica do solo é um parâmetro importante, para a interpretação das suas reações. Dentre os vários métodos usados na avaliação da superfície específica, na presente pesquisa procuramos comparar o método da

adsorção do vapor de etileno glicol $d = 1,109$ e $n = 1,4314$ de acordo com as recomendações de BRADLEY (1945), GUYOT (1969). Os dados encontram-se na Tabela 10 juntamente com aqueles calculados pela equação de UEHARA e GUILLMAN (1980b) para adsorção negativa. Constatamos uma boa correspondência entre os métodos, porém com valores um pouco inferiores para o método da adsorção do etileno glicol para o basalto alterado. Provavelmente essa discrepância ocorra devido ao baixo grau de dispersão das argilas no método do etileno glicol, semelhantemente às proposições de Van BLADEL e LAUDELOUT (1967) para o fenômeno da histerese de troca iônica.

Como consequência da alta superfície específica do basalto alterado, as dosagens crescentes desse material aplicado ao solo provocou aumentos na superfície específica do solo em aproximadamente $30 \text{ m}^2/\text{g}$ para as maiores dosagens em ambos os métodos, entretanto pela quantidade de basalto alterado aplicado, apenas $15 \text{ m}^2/\text{g}$ de aumento seriam esperados, sendo a diferença devida portanto, ao aumento na superfície da matéria orgânica.

4.4.5. Densidade de carga, cargas permanentes e cargas variáveis.

Segundo NAFADY (1972) a densidade de carga influi diretamente nas relações de atividades das leis de relações de Schofield que dependem também das quantidades relativas dos ions envolvidos tanto quanto da superfície de troca,

Tabela 10. Resultados da superfície específica, densidade de carga e valores de K^+_{ads} , γ^-_a , γ e γ^-_c para os tratamentos e para o basalto alterado.

Tratamentos	Superfície específica							Densidade de carga			
	(1) K^+	(2) γ^-_a	(3) γ	(4) γ^-_{medida}	(5) $\gamma^-_{calculada}$	(6) S_v	(7) S_p	γ^-_c	(8) σ_v	σ_T	σ_p
	meq/100g				m^2/g				10^3esu/cm^2	meq/100g	10^3esu/cm^2
a_0b_1	3,15	-0,52	3,68	83,9	102,5	73,2	29,3	0,40	-4,51	-3,08	-5,84
a_0b_2	3,73	-0,55	4,28	n.d.	106,6	80,5	26,1	0,44	-5,22	-3,09	-6,66
a_0b_3	3,47	-0,57	4,04	81,7	112,9	78,7	34,2	0,43	-4,80	-3,14	-4,99
a_1b_1	3,52	-0,59	4,11	87,0	117,5	82,4	35,2	0,45	-5,56	-3,13	-6,18
a_1b_2	3,53	-0,59	4,12	94,6	117,4	84,2	33,2	0,46	-5,42	-3,27	-9,79
a_1b_3	3,38	-0,62	4,00	96,6	126,3	95,2	31,1	0,52	-5,39	-3,16	-13,36
a_2b_1	4,33	-0,65	4,98	101,9	126,4	89,6	36,7	0,49	-5,84	-3,91	-10,33
a_2b_2	4,18	-0,66	4,84	102,6	129,7	87,4	42,3	0,48	-5,92	-3,65	-9,87
a_2b_3	4,16	-0,67	4,83	102,6	132,2	84,2	48,0	0,46	-5,66	-3,63	-9,36
a_3b_1	5,67	-0,72	6,39	108,6	135,9	86,0	49,9	0,47	-5,96	-4,44	-8,63
a_3b_2	5,25	-0,73	5,98	115,0	139,9	95,2	44,7	0,52	-6,02	-4,29	-11,61
a_3b_3	4,52	-0,71	5,23	110,2	139,4	87,8	51,6	0,49	-6,23	-3,71	-10,51
M	68,59	-3,25	71,84	618,5	(9) (559,8)	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	-77,30	(10) -(74,88)

(1) K^+ (ads) - potássio adsorvido a pH 7,0. (2) γ^-_a (Cl^-_{rep}) adsorção negativa de Cl^- . (3) $\gamma(K^+ - \gamma^-_a)$ carga total, potássio adsorvido mais $|Cl^-_{rep}|$. (4) Superfície específica medida pela adsorção do etileno glicol. (5) calculada pela equação $\gamma^- = 6,1 \times 10^{-9}S - \frac{3,774}{\gamma} \times 10^{-17}S^2$. (6) Superfície de carga variável $S_v = -1,83 \gamma^-_c \cdot 10^2$. (7) S_p - superfície de carga permanente. (8) σ_t , σ_v e σ_p cargas do solo; o sinal negativo significa que a carga líquida é negativa. (9) () valor entre parêntesis considerada adsorção negativa a pH 7,0 uma vez que não há pHo. (10) densidade de carga total $\sigma_t = (\sigma_v + \sigma_p)$ em 10^9esu/cm^2 uma vez que não é possível determinar-se as superfícies S_v e S_p pelo método utilizado.

mas independe da concentração da solução do solo e nem do teor de umidade do mesmo. Entretanto, CARTER et alii (1979) afirmam que a variação de umidade do solo alteram significativamente as relações iônicas da solução do solo.

Os dados da Tabela 10 mostram um aumento da densidade de carga total do solo, representado pela somatória dos aumentos parciais tanto das cargas permanentes quanto das cargas variáveis. É bastante claro e visível, pelos dados, que o aumento na densidade de carga é acompanhado por um aumento na capacidade de troca iônica do solo. Entretanto os valores obtidos para σ_T em meq/100g de solo são ligeiramente inferiores a aqueles para CTC medida tanto pela adsorção de K^+ como para o método do acetato de cálcio.

Comparando-se os dados das densidades de cargas variáveis e permanentes, entre o solo e o basalto alterado, verificamos que o aumento na CTC não é perfeitamente proporcional ao incremento na densidade de carga. Os valores mais altos da CTC para densidades de cargas mais elevadas, de forma não proporcional, é paradoxal do ponto de vista da maior proximidade entre as cargas que tenderiam a gerar uma certa repulsão entre os ions de mesma carga, mas encontra guarida na teoria Stern da dupla camada difusa, onde a maior densidade de carga permite a formação de uma camada mais espessa.

Com relação as espécies iônicas, os maiores valores da CTC e ΔpH obtidos com o cálcio é explicado pela sua carga mais elevada e menor raio iônico, mais compatível com

densidades de carga mais altas. Entretanto, devemos sempre considerar que a desuniformidade das superfícies permitem sempre a ocorrência de regiões com sítios de adsorção mais específicos para um ou outro ion, tal como sugerem JENSEN (1973) e BOLT (1960) pelas denominações de cargas coulombianas e não coulombianas, dando sempre relações de troca muito complexas, não obedecendo a uma simples ordem da série liotrópica como haviam proposto GIESEKING e JENNY (1936). MIELNICZUK (1978) também sugere esta desuniformidade de superfícies.

Os elevados valores de densidades de cargas permanentes e variáveis para o basalto alterado atestam a existência de montmorilonita (nontronita) de alta carga com possibilidade de fixação de algum potássio por redução do espaçamento basal como afirma MIELNICZUK (1978) e confirmado pelos difratogramas de raios-X da Figura 4 onde o espaçamento original de 16 Å reduz-se para 12,2 Å por saturação com potássio.

Os valores das cargas variáveis negativas, contidos na Tabela 10 atestam um pequeno efeito da aplicação de basalto alterado no aumento dessas cargas, passando de 2,6 meq/100g em média no solo natural para 3,1 meq/100g com a maior dose aplicada, devendo-se considerar ainda que parte deste aumento deve ter ocorrido por conta da matéria orgânica.

As Figuras 20, 21, 22 e 23 mostram a mudança das cargas variáveis negativas e positivas em função do pH.

Esses gráficos revelam também que os maiores aumentos das cargas variáveis negativas são encontradas de um modo geral, no intervalo entre o pH 3,5 e pH 6,5, sendo limites

um pouco inferiores aos obtidos por MUNNS e FOX (1977) de 4,8 a 7,1 para um oxissol de textura fina. Para as cargas positivas são observados valores que decrescem rapidamente com o pH, atingindo o valor zero próximo ao pH 4,5, concordando com EL-SWAIFY e SAIEGH (1975), GALLEZ et alii (1976) e MORAIS et alii (1976). A partir deste valor de pH começa a aparecer o fenômeno da adsorção negativa de anions da teoria de Gouy-Chapman, utilizada por BARBER e ROWELL (1972) para obtenção da superfície específica.

Os baixos valores de cargas positivas bem como o seu rápido decréscimo com o aumento de pH, associado aos pequenos teores de óxidos de ferro livres explicam, em parte, os valores relativamente altos de fósforo solúvel encontrados neste solo.

A equação proposta por UEHARA e GUILLMAN (1980a) para determinação das cargas variáveis dão valores bastante consistentes com aqueles obtidos a partir dos gráficos de cargas de superfície contidos na Figura 20.

A rápida diminuição das cargas negativas, próxima ao pH₀ e continuando em direção ao ZPNC com o abaixamento do pH leva a obtenção de valores de cargas inferiores aos valores reais, uma vez que são medidas apenas pelo teor de potássio trocável, enquanto que muitos sítios de troca nas cargas permanentes deverão estar satisfeitos por ions H^+ e Al^{3+} em pH tão baixo quanto aos valores de pH₀ e ZPNC para este solo. A intensidade desta interferência não é negligível como quer

afirmar MUNNS e FOX (1977a), visto que trabalhamos com valores de pK em torno de 2, estando muito próximo aos valores de pH.

O método da diferença entre K^+ e Cl^- adsorvidos recomendado por UEHARA e GUILLMAN (1980b) provocam uma diminuição nos valores das cargas permanentes e mascaram também o efeito de adsorção de alguns cátions às cargas variáveis ao ZP NC, descrito pelos mesmo autores e que explicariam também a existência de uma pequena quantidade de cargas variáveis positivas ao pHo.

Estas cargas variáveis positivas, entretanto, devem ser consideradas, teoricamente pela própria construção gráfica como cargas positivas permanentes, e que aparecem claramente em solos com ΔpH positivo uma vez que são obtidas por troca iônica com sal neutro não tamponado, geralmente KCl 1N.

Os dados da Tabela 10 mostram com muita evidência valores bem inferiores obtidos com o método da diferença entre o K^+ e Cl^- adsorvidos em relação ao método das diferenças entre os ions H^+ deslocados por sal neutro ($CaCl_2$), após diálise do solo com HCl diluído e lavagem do excesso de ácido com água destilada até ausência de Cl^- (pH próximo ao pHo). Este método é proposto pelo autor, neste trabalho, e não apresenta os inconvenientes apontados por KAPOOR e GOSWAMI (1978), uma vez que as cargas bloqueadas por sesquióxidos livres apontadas por HSU e RICH(1960) e SCHUWERTMAN e JACKSON (1964), que não podem ser medidas por deslocamento com sal neutro não tamponado e, que não foram removidas por lavagem com ácido, encontram

se definitivamente bloqueadas deixando de existir como tal. Assim as proposições de MITRA e KAPOOR (1969) para medida de cargas permanentes por deslocamento da acidez com sal neutro não tamponado são válidas, desde que seja efetuada a diálise ácida como proposto neste trabalho para eliminar os efeitos dos polímeros de alumínio das intercamadas de argilas, citados por RICH (1960), SHEN e RICH (1962) e COLEMAN e THOMAS (1964), não extraível com sal neutro.

O método da equação:

$$\sigma_p = -n^{1/2} \cdot 1,67 \cdot 10^{-6} (\text{pH}_o - \text{ZPNC})$$

e o que dá valores menores consistentes e, ainda não é aplicável em casos de materiais com altas cargas permanentes e que não possuam pH_o e, conseqüentemente, não há ZPNC, como é o caso do basalto alterado no presente trabalho.

Os valores de ΔpH constantes da Tabela 9 apresentam-se todos com sinal negativo indicando a predominância de cargas permanentes negativas, confirmada pelos valores negativos de σ_p . Os valores absolutos de ΔpH , sendo diferenças entre logarítmos, dependem das posições dos valores de $\text{pH}_{(\text{H}_2\text{O})}$ e $\text{pH}_{(\text{eletrólito})}$, não tendo o significado de distância atribuído por Van RAIJ e PEECH (1972).

4.4.6. Capacidade de troca catiônica (CTC).

Dentre as características de grande expressão nos solos, a capacidade de troca catiônica ocupa um lugar de destaque. Dela depende a maior parte das reações físico-químicas do solo e, conseqüentemente, a sua fertilidade. Ela é uma

função da extensão da superfície específica e da densidade de carga dessa superfície.

A sua determinação, normalmente feita através da soma de cations é uma medida de pouco significado, pois na da diz a respeito do potencial do solo em função da variação do pH, que segundo MUNNS e FOX (1977), a elevação do pH de 4,8 para 7,1 pode aumentar a CTC em até quase tres vezes. Ademais, este método pode conter um erro devido aos cations da solução do solo que são somados aos cations trocáveis, principalmente se a amostragem é feita logo após uma adubação.

Os dados da Tabela 5 relativos à CTC mostram as variações desse parâmetro para diversas situações e condições. A coluna A_1 apresenta valores de CTC pelo método do acetato de cálcio a pH 7,0 superiores ao mesmo método à pH 5,0 em aproximadamente 40%, porém com valores sempre consistentes e crescentes com o aumento de basalto alterado aplicado ao solo. Para o método do azul de metileno, todavia, os valores além de serem mais baixos não apresentam um aumento crescente compatível com os métodos anteriores. Estas discrepâncias são perfeitamente explicáveis pelas considerações de SCHOFIELD (1949) sobre as variações das cargas elétricas em função do pH, bem como as afirmações de Van RAIJ e PEECH (1972) que acrescentam também o efeito da valência e da concentração do ion considerado. Com relação ao azul de metileno, os baixos valores obtidos, se devem à histerese de troca apontada por MAES e CRAMMERS (1975) e Van BLADEL e LAUDELOUT (1967), que no caso do referido ion, é

favorecida pelas suas dimensões de $17 \times 7,6 \times 3,3 \text{ \AA}$ (HANG e BRINDLEY, 1970) podendo medir apenas as superfícies externas das argilas 2:1 que apresentam um espaçamento basal de 12,2 a 16,0 $\text{\AA}$ como mostra a Figura 4. Se considerarmos que realmente, apenas a superfície externa foi medida pelo azul de metileno teríamos um valor de $249,9 \text{ m}^2/\text{g}$ de superfície externa para $618,5 \text{ m}^2/\text{g}$ de superfície total para o basalto alterado. Todavia, esse valor para a superfície externa é um tanto incerto uma vez que as densidades de carga não são iguais para as referidas superfícies.

Em solos tropicais com a fração argila constituída de caolinita e óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio (ABRUNA et alii, 1964; ESPINDOLA e GALHEGO, 1975) a matéria orgânica entra com importante contribuição na CTC (ROLE DE LA MATIERE ORGANIQUE DANS LA FERTILITE DU SOL, s.a., 1975). Na Tabela 5 os dados da coluna B_1 referem-se as amostras tratadas com H_2O_2 para eliminação da matéria orgânica e mostram a redução drástica nos valores da CTC, e a coluna C apresenta a diferença entre as amostras naturais e aquelas tratadas com H_2O_2 , revelando valores em torno de $1,9 \text{ meq}/100\text{g}$ para a matéria orgânica representando aproximadamente 45% da CTC do solo natural. A coluna A_2 contém os teores de matéria orgânica das amostras para os anos de 1978 e 1979 e mostram uma pequena variação no período, sendo que na coluna B_2 aparecem os dados das amostras tratadas com H_2O_2 que indicam uma boa eficiência de oxidação da matéria orgânica pelo método empregado.

Na mesma Tabela aparecem, ainda, os valores da CTC calculada pela soma de cátions para os anos de 1978 e 1979. Não houve praticamente, variação da CTC para o solo natural, pelo cultivo no período, contrariamente aos resultados de SINBAD (1972); CABANETTES e LE BUANNEC (1974). Para os tratamentos com adição crescente de basalto alterado há uma nítida tendência de aumento da CTC de 1978 para 1979.

Através dos dados das colunas C, A_2 e B_2 da Tabela 5 e os dados da análise granulométrica relacionados na Tabela 1, podemos chegar aos valores da CTC para as frações orgânica e mineral, apresentados na Tabela 5. A matéria orgânica apresenta valores muito variáveis para a CTC e sem qualquer influência das dosagens de adubação ou do basalto alterado, enquanto que a fração mineral apresenta dados crescentes de CTC com o aumento de basalto alterado aplicado ao solo. Os valores inconsistentes para a CTC da matéria orgânica mostram claramente a natureza heterogênea dos estágios de humificação em que se encontra este componente no solo, indicando que os teores de matéria orgânica ou carbono total determinados pelo método empregado é de pouco significado para fertilidade do solo, tal como revela a baixa correlação entre matéria orgânica e potássio trocável na Figura 25. É provável que melhores resultados seriam obtidos se a determinação da matéria orgânica fosse efetuada nas frações mais finas, como silte e argila.

Figura 24. Efeitos dos níveis de basalto alterado (a₀, a₁, a₂ e a₃) e doses de adubação (b₁, b₂ e b₃) na retenção de K⁺ por percolação de solução 0,01N KCl.

4.4.7. Relações iônicas, relações de atividades e co eficiente de seletividade.

O equilíbrio iônico no solo é devido em grande parte pelas espécies mineralógicas presentes no solo e diferem gradamente de comportamento frente aos diversos ions do solo. Segundo McLEAN (1971) as argilas 2:1, com cargas permanentes, apresentam maior afinidade por ions bivalentes enquanto as car
gas pH-dependentes das argilas 1:1, óxidos e hidróxidos de fer
ro-alumínio e matéria orgânica preferem os ions monovalentes. Para REEWIGHeVILLIERS (1968) os óxidos de ferro determinam pre-
dominantemente cargas pH-dependentes, podendo ser de caráter anfotérico. KINNINURGH et alii (1975) estudando as proprieda
des dos óxidos de ferro e alumínio concluiu que há uma adsor-
ção preferencial desses geis por cálcio em relação ao sódio.

Muitos resultados obtidos com solos tropicais com cargas variáveis predominantes, apresentam-se, por vezes, de modo aparentemente contraditório. Em alguns casos (LEITE et alii, 1970); TELLA et alii, 1970; VERDADE et alii, 1966) o po
tássio aparece fortemente lixiviado por cálcio, em outros (I
GUE et alii, 1970, MASCARENHAS et alii, 1970; MIYASAKA et alii, 1966) o cálcio e o magnésio são relativamente menos retido que o potássio.

As relações iônicas apresentadas na Tabela 11 mostram um aumento na relação Ca^{2+} /cations totais de modo cres
cente com o aumento da quantidade de basalto alterado adiciona-
do aos solos. O índice de 0,12 no solo natural, índice esse

Tabela 11. Valores das relações de atividades, coeficientes de seletividade e de relações iônicas entre os íons Ca, K e Mg para os tratamentos e para o basalto alterado.

Tratamentos	Concentração $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$			(1) Atividades $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$			(1) Relações de atividades				(2) Coeficientes de seletividade		(3) Relações iônicas		
	mCa	mK	mMg	aCa	aK	aMg	RA _{Mg} ^{Ca}	RA _{Ca} ^K	RA _{Mg} ^K	RA _{Ca} ^{Mg}	K _{Mg} ^K	K _{Ca} ^K	Mg ²⁺ /Ca ²⁺	$\bar{x}$	$\bar{x}$
a ₀ ^b ₁	1,388	0,242	0,018	0,731	0,224	0,017	6,56	0,262	1,72	3,81	0,258				
a ₀ ^b ₂	1,374	0,226	0,024	0,725	0,210	0,022	5,74	0,247	1,42	4,05	0,243	0,33	0,45	0,20 (5)	0,12
a ₀ ^b ₃	1,374	0,200	0,024	0,725	0,187	0,022	5,74	0,220	1,26	4,55	0,216				
a ₁ ^b ₁	1,374	0,238	0,028	0,725	0,221	0,025	5,38	0,259	1,40	3,85	0,255				
a ₁ ^b ₂	1,350	0,226	0,030	0,718	0,210	0,027	5,16	0,248	1,28	4,03	0,243	0,16	0,30	0,40(2.5)	0,13
a ₁ ^b ₃	1,324	0,228	0,034	0,707	0,212	0,030	4,85	0,252	1,22	3,97	0,247				
a ₂ ^b ₁	1,326	0,250	0,030	0,708	0,232	0,027	5,12	0,276	1,41	3,62	0,271				
a ₂ ^b ₂	1,326	0,246	0,042	0,708	0,228	0,037	4,38	0,271	1,18	3,69	0,264	0,12	0,23	0,50(2,0)	0,14
a ₂ ^b ₃	1,328	0,238	0,036	0,709	0,221	0,032	4,71	0,263	1,23	3,81	0,257				
a ₃ ^b ₁	1,300	0,250	0,036	0,698	0,232	0,032	4,08	0,279	1,29	3,60	0,272				
a ₃ ^b ₂	1,312	0,250	0,048	0,702	0,232	0,042	4,08	0,277	1,13	3,61	0,269	0,09	0,16	0,50(2,0)	0,22
a ₃ ^b ₃	1,300	0,288	0,046	0,698	0,267	0,040	4,17	0,319	1,33	3,13	0,312				
M	0,850	0,626	0,300	0,506	0,560	0,222	1,51	0,787	0,296	1,27	0,656	0,02	0,03	0,47(2,1)	0,54

(1) Atividades e relações de atividades calculadas segundo DOVINESCU e BORLAN (1968). (2) Coeficientes de seletividade segundo McBRIDE (1979) $K_{Mg}^K = \frac{[K^+]}{[Mg^{2+}]} \cdot \left(\frac{Y_{Mg}}{Y_{Mg}^{2+}} \right)$ e $K_{Ca}^K = \frac{[K^+]}{[Ca^{2+}]} \cdot \left(\frac{Y_{Ca}}{Y_{Ca}^{2+}} \right)$. (3) Relações iônicas calculadas pelas concentrações de cátions trocáveis. (4) $\bar{x}$ - média para as dosagens de adubação

que segundo CARTER et alii (1979) está abaixo do limite mínimo para ocorrência de condições adversas para o crescimento de al gumas plantas. Com a aplicação de basalto alterado a elevação desse índice atinge o valor de 0,22 para a maior dose aplicada sendo que para o basalto o valor é de 0,54.

Para a relação Mg^{2+}/Ca^{2+} , o solo natural apre senta um valor de 0,20, também muito próximo ao limite mínimo citado pelo referido autor. Este índice aumenta rapidamente já com a primeira dosagem de basalto alterado, mantendo-se mais ou menos constante com as demais dosagens com valor semelhante ao do próprio basalto alterado.

Esses dados revelam os efeitos benéficos da a plicação do basalto alterado para o cálcio e mostram uma maior quantidade relativa de magnésio trocável através do aumento das dosagens aplicadas.

A Tabela II mostra também as relações de ativida des RA_{Mg}^{Ca} que diminuem gradativamente com o aumento das dosagens de basalto alterado, concordando no mesmo sentido com as relações iônicas para esses ions, porém com valores um pouco mais altos para as relações de atividades. Os valores várias vezes mais altos para as relações de atividades entre cálcio e magnésio para o solo em comparação com o basalto alterado, in dica a menor afinidade desse material para o magnésio em relação ao cálcio, concordando com MUNNS (1976) e BAWEJA e McLEAN (1975) de que as cargas pH-dependentes de argilas silicatadas adsorvem fracamente o cálcio. Contrariamente as cargas pH-de

pendentes nos oxissolos, principalmente aquelas relativas ao humus, retém fortemente os íons cálcio, tal como relata MUNNS (1976 e 1977), dando relações de atividades mais altas para $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ encontradas no presente trabalho.

A participação da matéria orgânica na CTC desse solo, avaliada em torno de 45% é bastante coerente com esses dados das relações de atividades entre cálcio e magnésio com maior afinidade pelo primeiro. As cargas devidas à fração mineral e principalmente ao fosfato adsorvido não se relacionam ao cálcio, como se poderia supor, pois GALINDO e BINGHAM (1977) verificaram que o incremento na densidade de carga através da adsorção de fosfato não resultou em nenhum efeito na seletividade entre cálcio e magnésio.

As relações de atividades entre potássio e cálcio é muito próxima daquelas entre potássio e cálcio mais magnésio de modo que nesse caso os dois íons podem ser tratados como um único íon como afirmam SCHOFIELD e TAYLOR (1955) e BECKETT (1964 e 1965). Os valores dessas relações tendem a um pequeno aumento com a adição crescente de basalto alterado ao solo, devido a relação também não muito alta nesse material, mostrando sua baixa afinidade por potássio sendo deslocado mais facilmente por cálcio, estando em conformidade com ELGABALY e WIKLANDER (1949), BROW e NOGGLE (1965), McLEAN e MARSHALL (1948) para argilas silicatadas 2:1.

Esses resultados, aparentemente, estão em desacordo com MIELNICZUK (1978) que afirma haver seletividade por

potássio para montmorilonitas de alta carga. Entretanto deve mos considerar que a adsorção específica por potássio não a brange todos os sítios de carga dessas argilas e que por outro lado a adsorção específica quando ocorre, imobiliza os sítios de troca correspondentes, passando a partícula a funcionar co mo um trocador não específico para reações em pequenos interva los de tempo.

Pelas relações de atividades entre cálcio e mag nésio constatamos uma maior afinidade do basalto alterado por magnésio, com valores para esse índice bem inferiores ao do so lo, o que, conseqüentemente, acarreta valores para as relações de atividades entre potássio e magnésio bem mais acentuadas que para o cálcio. Assim os valores de RA_{Mg}^K decrescem marcada mente com a adição crescente de basalto alterado, bem como po demos observar os valores bem mais baixos para RA_{Mg}^K do que RA_{Ca}^K para o basalto alterado.

Os coeficientes de seletividade são índices que dão informações mais precisas sobre as atividades das superfí cies ou dos sítios de troca pelos diversos ions estudados. Os dados contidos na Tabela 11 mostram valores para os coeficien tes de seletividade entre potássio e magnésio muito coerentes com as relações de atividades, decrescendo com o aumento da do sagem de basalto alterado aplicado ao solo e sendo bem infe rior no basalto alterado.

Para $Kc_{(Ca+Mg)}^K$ os valores são sempre superiores a Kc_{Mg}^K nos tratamentos correspondentes, também concordantes com as relações de atividades entre os referidos ions, decres

cendo a medida que aumenta a dosagem de basalto alterado e consequentemente com a densidade de carga como se refere BERGSETH (1980).

A análise geral dos resultados obtidos para as relações de atividades e coeficientes de seletividade permite asseverar, claramente, que a matéria orgânica possui maior afinidade pelo cálcio; a montmorilonita (nontronita do basalto alterado) adsorve preferencialmente o magnésio e, portanto, a maior seletividade por potássio, apresentada pelo solo natural é devida à caolinita, uma vez que é o mineral predominante neste solo.

4.4.8. Titulação potenciométrica.

A titulação de argilas e solos tem sido objeto de estudo de muitos autores como COLEMAN et alii (1964); COLEMAN e THOMAS (1964); DE VILLIERS e JACKSON (1967), DEWAN e RICH (1979). A titulação potenciométrica contínua permite a determinação quantitativa dos ions hidrogênio e alumínio, sendo que em presença de eletrólito é possível distinguir-se o alumínio, trocável daquele não trocável (SCHWERTMANN e JACKSON, 1963; VIOLANTE e VIOLANTE, 1973).

A titulação potenciométrica do basalto alterado (Figura 19Mb) mostra que não são muito distinguíveis entre si os dois primeiros tampões referentes aos ions H^+ e $Al(H_2O)_6^{3+}$ referidos por VIOLANTE e VIOLANTE (1977), porém, é observado um único tampão bem nítido até próximo ao pH 5,0. É muito pro-

vável que esta não distinção entre os dois primeiros tampões seja devida a predominância de ions H^+ em relação ao Al^{3+} neste material, como mostram os dados da Tabela 6. A partir do pH 5,0 até o pH 5,5 ocorre nitidamente os pontos de inflexão das curvas e, em seguida, aparece claramente o terceiro tampão até o pH 8,2 devido aos polímeros de alumínio citados por SCHWERTMANN e JACKSON (1963 e 1964), ou a um complexo alumínio-silicato a que se referem SAWHNEY e FRINK (1966), ou ainda a hidroxilas de arestas quebradas como propõem JACKSON (1960) e MAY (1973).

O solo, bem como os tratamentos, não apresentam muito evidente o terceiro tampão como no basalto alterado, concordando perfeitamente com VIOLANTE e VIOLANTE (1973 e 1977) com que o contínuo aumento desse terceiro tampão é devido ao envelhecimento dos polímeros de alumínio, embora o íon Al^{3+} não predomine entre os ions trocáveis no caso presente, mas é o segundo ion em teor vindo após o H^+ (Tabela 11). Para SAWHNEY (1968) e HSU (1968) é possível que pelo envelhecimento, esses complexos se tornem muito fixados não sendo neutralizados pela titulação mesmo que o pH da solução externa se eleve até 8,0. Estes resultados podem, contudo, se deverem a problemas relativos à metodologia da titulação contínua ser executada muito rapidamente não havendo tempo suficiente para as reações se completarem, pois como afirmam BÉRUBÉ et alii (1967) e BLOK e BRUYN (1970) entre os fatores que afetam essas reações está o tempo de contacto.

A Figura 19Mb permite observar que a quantidade de NaOH necessária à titulação até o ponto de inflexão das cur

vas é de aproximadamente 87 emq/100g, valor este, muito próximo à CTC do material que é de 80,04 emq/100g. Este resultado dá uma indicação de que a acidez titulada até o ponto considerado é correspondente aos ions H^+ e Al^{3+} trocáveis como afirmam VIOLANTE e VIOLANTE (1977), podendo talvez, ser uma forma de determinação da CTC para esse tipo de material. Para o solo (Figuras 6 a 9), os pontos de inflexão das curvas não são visíveis, entretanto, a titulação até o pH próximo a 8,0, fornece valores de NaOH mais próximos aos teores de cargas variáveis, provavelmente por serem as cargas predominantes nesse solo.

4.4.9. Correlações entre K^+ retido por percolação e outros componentes do solo.

Com o objetivo de verificar-se o comportamento do potássio no solo foi passada uma solução de KCl 0,01N através das amostras dos diversos tratamentos em percoladores de vidro. No extrato recolhido foi determinado o teor de K^+ e, através da diferença de concentração para a solução padrão calculou-se as quantidades de K^+ retido pelo solo.

As Figura 25aeb mostram correlações entre o potássio retido o teor de Mg e o teor de cálcio existente no solo ($R = 0,90$ e $R = 0,80$ respectivamente). Fica evidente, portanto, que em concentrações mais elevadas o potássio promove deslocamento do cálcio e magnésio por efeito de ação de massa mesmo contra uma força seletiva para estes ions mostrando que

Figura 25. Correlações entre a retenção de K^+ por percolação de solução 0,01N KCl e os teores de cálcio e matéria orgânica (a) e magnésio (b).

a seletividade da superfície é restrita à determinadas regiões ou sítios de troca, ou então ela diminui à medida que aumenta a concentração do ion referência.

A matéria orgânica, entretanto, não apresenta correlação com o teor de potássio retido, indicando a sua baixa afinidade para adsorção desse ion. A Figura 25a mostra o valor de $R = 0,42$ para este par de eventos.

O teor de potássio retido no solo apresenta maior correlação positiva entre as doses de basalto que para a adubação. Para a adição de basalto alterado, concluímos que a correlação positiva deve-se ao efeito de ação de massa e, também, pelo aumento da CTC, enquanto que para a adubação o fenômeno deve estar mais relacionado à insolubilização do Al^{3+} por PO_4^{3-} das superfícies de troca da caolinita liberando sítios mais específicos para K^+ , uma vez que, de acordo com a simples adsorção de fosfatos nas superfícies dos colóides, diminua a seletividade por K^+ ao mesmo tempo que ela se torna maior para o ion cálcio.

4.4.10.Considerações gerais.

As pesquisas em físico-química de solos visam, na maioria das vezes, dar esclarecimentos sobre as reações dos solos considerando-o como um meio fornecedor de água e nutrientes às plantas. Muitos dos resultados ou explicações, quando considerados de forma isolada, são aparentemente contraditórios entre os diversos pesquisadores. Entretanto, algumas pon

derações se fazem necessárias para o esclarecimento dessas discrepâncias.

Em primeiro lugar a utilização de termos muito genéricos como solos tropicais, solos brasileiros, solos ferrálicos ou mesmo solos altamente intemperizados não constituem uma boa caracterização do material que foi objeto de estudo. Essas denominações carecem de informações básicas a respeito da composição mineralógica (McLEAN, 1971; WIJK e WILLIERS, 1968; RIFFALDI e LOTTI, 1978), da textura (ALLISON, 1973) e da estrutura do solo (WILLIANS et alii, 1967; GABRIELS et alii, 1973; SEFANSON, 1973; CHOPART e NICOV, 1976).

As diferenças entre as condições de trabalho levam fatalmente à interpretações diversas e não comparáveis.

Com relação ao equilíbrio iônico no solo LEITE et alii (1970); TELLA et alii (1970); VERDADE et alii (1976) , mostraram que o cálcio tem um efeito significativo no deslocamento do potássio, enquanto que IGUE et alii (1970); MASCARENHAS et alii (1970); MIYASAKA et alii (1966) verificaram que o cálcio e o magnésio são retidos com energias relativamente menores que o potássio para solos altamente intemperizados. Por outro lado, NAFADY (1972) demonstrou que solos empobrecidos fixam mais potássio e o cedem em menor quantidade, da mesma forma que NYE et alii (1961); BECKET e NAFADY (1969) afirmam que as leis das relações são mais válidas para medir a disponibilidade de um nutriente quando este encontra-se em deficiência ou próximo a ela.

Vemos então que o potássio será mais ou menos deslocado por cálcio dependendo do seu nível de saturação no solo.

Em estudos de troca iônica os coeficientes individuais de atividade para cátions adsorvidos, são frequentemente calculados com base em uma simples isoterma de adsorção, que nem sempre é determinada a uma mesma força iônica, não se obtendo resultados comparáveis. Os coeficientes de seletividade, entretanto, são semelhantes em quaisquer concentrações de soluções, variando apenas com a composição mineralógica, permitindo a comparação de resultados, tal como afirmam JENSEN (1973a) e NAFADY (1972).

As discrepâncias de resultados de devem, em geral, a uma falta de padronização de condições de trabalho, ou então, à utilização de índices não muito adequados ao fenômeno a ser medido.

5. CONCLUSÕES

Dentre os diversos resultados obtidos, aqueles mais consistentes no alcance dos objetivos propostos, e que permitiram obter certas conclusões, destacam-se com relevância: a) a ocorrência de haloisitas e/ou "fire-clays"; os teores em torno de 70% de argilas na rocha basáltica alterada, constituídas principalmente por nontronitas, de elevada capacidade de troca de cátions (80 meq/100g); a presença dos elementos menores Mn, Ti, Zn e Cu e elementos traços V, Zr, Cr, Os e Rh; o contato do magma com sedimentos porosos do arenito eólico. Tais resultados tornam evidentes a existência de um processo de alteração metassomático hidrotermal, sobre basaltos da formação Serra Geral.

A aplicação de 48 ton/ha desse material promoveu aumentos esperados de 3,92 para até 7,69 meq/100g, nos valores da CTC do solo estudado.

Para as condições estudadas, as determinações

das cargas permanentes pelo método baseado em valores de ΔpH , através da equação:

$$\sigma_p \text{ meq/100g} = -[pH_{(H_2O)} - pH_{(CaCl_2)}]$$

proposta neste trabalho, ofereceu resultados mais coerentes com os valores de CTC do que aqueles obtidos pela diferença entre adsorção de K^+ e Cl^- a pH_o , como também pela equação:

$$\sigma_p = - n^{1/2} \cdot 1,67 \cdot 10^{-6} (pH_o - pH)$$

A aplicação de basalto alterado no solo promoveu alterações em suas propriedades físico-químicas, representadas pelas variações de determinados parâmetros, dentre os quais: a) relações de atividades RA_{Mg}^{Ca} de 6,56 à 4,08, RA_{Ca}^K de 0,220 à 0,319, RA_{Mg}^K de 1,72 à 1,13 e $RA_{(Ca+Mg)}^K$ de 0,258 à 0,312; relações iônicas Mg^{2+}/Ca^{2+} de 0,20 a 0,50, $Ca^{2+}/cations$ totais de 0,12 à 0,22; coeficientes de seletividade Kc_{Mg}^K de 0,33 à 0,09, $Kc_{(Ca+Mg)}^K$ de 0,45 à 0,16; elevação dos teores de cálcio e magnésio trocáveis e fósforo solúvel.

As nontronitas presentes no basalto alterado, embora possuindo alta carga de superfície, não apresentam o fenômeno de retrogradação do potássio, como bem explicam os valores dos coeficientes de seletividade Kc_{Mg}^K e $Kc_{(Ca+Mg)}^K$, a demonstrar um fácil deslocamento do potássio adsorvido por cálcio e magnésio.

Foi possível concluir-se que a matéria orgânica apresenta maior afinidade por cálcio, que as argilas nontronit

tas são mais seletivas para cálcio, enquanto que o potássio em baixas concentrações, apresenta uma adsorção preferencial pela caolinita.

A ocorrência de grandes jazidas de basaltos alterados por processos metassomáticos hidrotermais, com recristalização de argilas de alta capacidade de troca catiônica permite estabelecer que esse material pode ser utilizado como um melhorador de solo.

6. LITERATURA CITADA

- ABRUNA, F. ; J.V. CHANDLER e R.W. PERSON, 1964. Effects of liming on yields and composition of heavily fertilized grasses and soil properties under humid tropical conditions. Soil Sci. Soc. Proc., 28: 657-661.
- ACQUAYE, D.K. ; A.J. MACLEAN e H.M. RICE, 1967. Potential and capacity of potassium in some representative soils of Ghana. Soil Sci., 109: 79-89.
- ADDISCOTT, T.M., 1970. The potassium Q/I relationship of soils given different K manuring. J. Soil Sci., 18(2):244-262.
- ALEXIADES, C.A. e M.L. JACKSON, 1965. Quantitative determination of vermiculite in soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 29: 522-527.
- ALLEN, V.T. 1948. Formation of bauxite from basaltic rocks of Oregon. Economic Geology, 43: 619-62.
- ALLEN, V.T. e V.E. SCHEID, 1946. Nontronite in the Columbia River Region. Am. Mineralogist, 31: 294-312.

- ALLISON, D. 1973. Soil organic matter and its role in crop production. Els. Sci. Publ. Cons., Amsterdam.
- ALMEIDA, F.F.M. de, 1956. O planalto basáltico da Bacia do Paraná. Bol. Paulista Geog., São Paulo, 24: 3-34.
- ALMEIDA, F.F.M. de, 1964. Grupo São Bento. In: Geologia do Estado de São Paulo, p. 85-101. Inst. Geogr. Geol., São Paulo. Boletim nº 41. 262 p.
- ARRIVETES, J. 1974. Fertilization des variétés locales de sorgho sur les sols ferrugineux tropicaux du plateau Mossi (Haute-Volta). Doc. IRAT. Haute-Volta. 34 p.
- AYRES, A.S. 1961. Liming Hawaiian sugar-cane soils. Hawaii Plant Rec., 48: 83-92.
- BAKER, C.L. 1923. The lava field of the Parana Basin, South America. Jour. Geol., 31: 66-79.
- BARBER, R.G. e D.L. ROWELL, 1972. Charge distribution and the cation exchange capacity of an iron-rich kaolinitic soil. J. Soil Sci., 23: 135-146.
- BARBOSA, O. 1934. Petrografia sedimentária e estratigráfica do Triângulo Mineiro, Minas Gerais. Anais da Escola de Minas de Ouro Preto, 25: 35-39.
- BARBOSA, O. 1936. Notícias sobre estudos geológicos-Econômicos em Patos, MG. Miner. e Metal., 1(5, 6): 165.
- BAWEJA, A.S. e E.O. McLEAN, 1975. Bonding of Ca and K by vermiculite and kaolinite clays as affected by H-clay addition. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 39: 48-50.
- BECKETT, P.H.T. 1964a. Studies on soil potassium. I. Confirma

tion of the ratio law: Mesurement of potassium potential.
J. Soil Sci., 15: 1-8.

BECKETT, P.H.T. 1964b. Studies on soil potassium. II. The immediate Q/I relations of labile potassium in the soil. J. Soil Sci., 15: 9-23.

BECKETT, P.H.T. 1964c. K - Ca exchange equilibrio in Soils. Specific adsorption sites for K. Soil Sci., 97: 376-381.

BECKETT, P.H.T. e M.H.M. NAFADY, 1967. Studies on soil potassium. VI. The effect of K-fixation and release on the form of the K : (Ca + Mg) exchange isotherm. J. Soil Sci., 18: 244-262.

BERG, W.A. e G.W. THOMAS, 1959. Anion elution patterns from soils and clays. Soil Sci. Soc. Proc., 23:348-350.

BERGSETH, H. 1980. Selektivität von illit, vermiculit und smectit gegenüber Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} und Mn^{2+} . Acta Agriculturae Scandinavica, 30: 460-467.

BERTHIER, P. 1827. Nontronite: Nouveau Minéral. Annales de Chimie-Physique. 36: 22-27.

BÉRUBÉ, Y.G. ; G.Y. ONODA JUNIOR e P.L. DE BRUYN, 1967. Proton adsorption at ferric oxide-aqueous solution interface. II. Analysis of kinetic data. Surface Sci., 7: 448-461.

BOCKHEIM, J.G. e T.M. BALLARD, 1975. Hydrothermal soils of the Crater of Mt. Baker, Washington. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 39: 977-1001.

BOYER, J. 1972. Soil potassium. In: Soils of the humid tropics, pp. 102-135. Compilado por Committee on tropical Soils, Na

- tional Research Council. National Academy of Sciences, Washington, D.C.
- BOLT, G.H. 1955. Ion adsorptions by clays. Soil Sci., 79:267-276.
- BOLT, G.H. 1960. Cations in relation to clay surfaces. Trans. 7th Int. Congr. Soil Sci., II, p. 321.
- BLAKEMORE, L.C. 1973. Potassium status of Western Samoan Soils: a note. N-Z.J. Exp. Agric., 1: 213-216.
- BLANCHET, R.J. ; J. GOYOT ; J. CHAUSSIDON ; J. CROUZET e C. CHAUMONT. 1965. Influence prédominante des argiles illitiques sur l'alimentation potassique des plants dans divers types de sols. Ann. Agron., 16: 177-202.
- BRADFIELD, E.G. 1969. Quantity/intensity relations in soils and the potassium nutrition of the strawberry plant. (*Fragaria* sp.). J. Sci. Food Agric., 20: 32-38.
- BRADLEY, W.F. 1945. Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids.
- BRADY, N. 1974. The nature and properties of soils. 8^a ed. Mc millan Publ. Co, Inc., N.Y. 639 p.
- BRANNER, J.C. 1896. Decomposition of rocks in Brazil. Jour. Geol., IV: 529-540.
- BREEUWSMA, A. e J. LYKLEMA, 1973. Physical and chemical adsorption of ions in electrical double layer of hematite. J. Colloid Interface Sci., 43: 437-448.
- BRENES, E. e R.W. PEARSON, 1973. Root responses of three gramineae species to soil acidity in an oxisol and an Ultisol. Soil Sci., 116: 295-302.
- BROWN, D.A. e J.C. NOGGLE, 1955. Ion exchange in soil plant root environments. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 19: 131-134.

- BLOK, J. e P.L. DE BRUYN. 1970. The ionic double layer at the ZnO/solution interface. II. Composition model of the surface. J. of Colloid Interface Sci., 32: 527-532.
- CABANETTES, J.P. e B. BUANEC, 1974. Etude de l'apparition d'une carence potassique dans un sol ferrallitique sur granite. L'Agron. Trop., 29(6, 7): 675-684.
- CARSON, C.D. e J.B. DIXON, 1972. Potassium selectivity in certain montmorillonite soil clays. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 36: 838-843.
- CARTER, M.R. ; G.R. WEBSTER e R.R. CAIRNS. 1979. Effect of moisture change and salinity on the Mg/Ca ratio and ratio of Ca/total cations in soil solutions. Can.J.Soil Sci., 59: 439-443.
- CATANI, R.A. e A.O. JACINTO, 1974. Avaliação da fertilidade do solo. Métodos de Análise. Ed. Livroceres Ltda., São Paulo, 61 p.
- CATANI, R.A. ; J.R. GALLO e H. GARGANTINI, 1955. Amostragem de solo, métodos de análise, interpretação e indicações gerais para fins de fertilidade. Campinas, Instituto Agrônomo, Bol. nº 69, 29 p.
- CHOPART, J.L. e R. NICOU, 1976. Influence du labour sur le développement racinaire de différentes plantes cultivées au Sénégal. Conséquences sur leur alimentation hydrique. Agronomie Tropicale, 31(1): 7-28.
- CHRISTENSON, D.R. e E.C. DOLL, 1978. Magnesium uptake from ex

changeable and nonexchangeable sources in soils as measured by intensive cropping. Soil Sci., 126(3): 166-168.

CHU, C.H. e L.J. JOHNSON, 1979. Cation-exchange behavior of clays and synthetic aluminosilica gels. Clays and Clays Minerals, 27(2): 87-90.

CHU, C.H. ; L.J. JOHNSON e G.A. HUSSEY, 1977. Quantitative clay mineral analysis using simultaneous linear equations. II. An example. Agron. Abstr. 69th Annu. Meet. Am. Soc. Agron., Los Angeles, Calif. p. 187 (abstract).

COLEMAN, N.T. e D. CRAIG, 1961. The spontaneous alteration of hydrogen clay. Soil Sci., 91: 14-21.

COLEMAN, N.T. e G.W. THOMAS, 1964. Buffer curves of acid clays as affected by the presence of iron and aluminium. Proc. Soil Sci. Soc. Am. 28: 187-190.

COLEMAN, N.T. ; G.W. THOMAS ; F.H. LE ROUX e G. BREDELL. 1964. Salt exchangeable and titrable acidity in bentonite sesquioxide mixture. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 28: 35-37.

COLEMAN, N.T. ; S.B. WEED e R.J. McCracken, 1959. Cation exchange capacities and exchangeable cations of piedmont soils of North Carolina. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 33: 689-693.

COMISSÃO INTERESTADUAL DA BACIA PARANÁ-URUGUAI (1964). Aproveitamento integral do Rio Paraná. Usina Hidroelétrica Paranayara. Relatório de 1963.

COLLIER, D. 1961. Mise au point sur les processus de l'alteration des granites em pays tempérés. Ann. Agron. 12(3): 273-331.

- COLLINS, J.H. 1977. Remarks on gramenite from smallcombe and the chloropal group of minerals. Mineralog. Mag., 1:67-82.
- DAVIDESCU, D. e Z. BORLAN, 1968. Interpretations thermodynamiques des fractures chimique de la fertilité du sol - Colloque Roumain. Redactia Revistelar Agricole, Bucarest, 1:25-47.
- DAVIDTZ, J.C. e M.E. SUMMER, 1965. Blocked charges on clay minerals in sub-tropical soils. J. Soil Sci., 16(2): 270-274.
- DEER, W.A. ; R.A. HOWIE e J. ZUSSMAN, 1966. An introduction to the rock-forming minerals. John Wiley, New York. 528 p.
- DEMATTE, J.L.I. 1974. Estudo agrotécnico das terras da Usina Barra Grande de Lencóis Paulista S.A. Vol. I. Levantamento semidetalhado dos solos. Departamento de Solos e Geologia ESALQ/USP, Piracicaba. 232 p. (mimeog.).
- DE MUMBRUM, L.E. e C.D. HOOVER, 1958. Potassium release and fixation related to illite and vermiculite as single minerals and in mixtures. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 22:222-225.
- DERBY, O.A. 1896. Decomposition of rocks in Brasil. Jour.Geol., 4: 529-540.
- DE VILLIERS, J.M. e M.L. JACKSON, 1967. Aluminous chlorite origin of pH-dependent cation exchange capacity variations. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 31: 614-619.
- DEWAN, H.C. e C.I. RICH, 1970. Tritation of acid soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 34: 38-44.
- DIXIT, S.P. 1979. The potentiometric titration curves and zero point of charge of some colloids. Agrochimica, 23(2) 122-127.
- DOWDY, R.H. e T.B. HUTCHESON JR. 1963. Effect of exchangeable potassium level and drying upon availability of potassium to plants. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 27: 521-523.

- DUCHAUFOR, P 1970. Précis de pedologie. Masson et Cie · Editeurs - Paris. 481 p.
- EATON, F.M. ; R.B. HARDING e T.J. GANZE. 1960. Soil solution extraction at tenth-bar moisture percentages. Soil Sci., 90:253-258.
- EDMEADES, D.C. e M.J. JUDD, 1980. The effects of lime on the magnesium status and equilibrio in some New Zeland topsoils. Soil Sci., 129(3): 156-161.
- EINSELE, G. ; J.M. GIESKES ; J. CURRAY ; D.M. MOORE ; E.AGUAYO; M.P.AUBRY ; D. FONARI ; J. GUERRERO ; M. KASTNER ; K. KELTS; M. LYLE, Y. MATOBA ; A. MOLINA-CRUZ ; J. MIEMITZ ; J. RUEDA ; A. SAUNDERS ; H. SCHADER ; B. SIMONEIT e V. VACQUIER, 1980. Intrusion of basaltic sills into highly porous sediments, and resulting hydrothermal activity. Nature, 283: 441-445.
- ELGABALY, M.M. e L. WIKLANDER, 1949. Effect of exchange capacity of clay mineral and acidoid content of plant on uptake of sodium and calcium by excised barley and pea roots. Soil Sci. 78: 181-188.
- EL-SWAFY, S.A. e A.H. SAYEGH. 1975. Charge characteristics of an oxisol and inseptisol from Hawaii. Soil Sci., 120 (1): 49-56.
- ESPINDOLA, C.R. 1979. Pedogênese em áreas basálticas de reverso de cuevas no médio curso do Rio Tietê. Botucatu, Faculdade de Ciências Agrônômicas/UNESP. 212 p. (Dissertação de Mestrado).

- ERICKSON, E. 1959. Cation - exchange equilibrio on clay mine
rals. Soil Sci., 74: 103-113.
- FRANCO, R.B. 1952. Zeolitas dos basaltos do Brasil Meridional,
gênese e paragênese. Bol. Fac. Fil. Cien. Let. USP, São Pau
lo, 130: 1-14.
- GABRIELS, D.M. ; W.C. MOLDENHAUER e KIRKHAN . 1973. Infil
tration, hydraulic conductivity and resistance to water-
drop impact of clod beds as affected by chemical treatment.
Proc. Soil Sci. Soc. Am., 34: 634.
- GALINDO, G.G. e F.T. BINGHAM, 1977. Homovalent and heterova
lent cation exchange equilíbrio in soils with variable sur-
face charge. Soil Sci. Soc. Am. J., 41:883-896.
- GALHEGO, H.R. 1973. Contribuição ao estudo da gênese de latos-
solos - fase arenosa no município de Botucatu-SP. FCMBB
Botucatu-SP. 84 p. (Tese de Doutorado).
- GALHEGO, H.R. e C.R. ESPINDOLA, 1979. Mineralogia de solos de
senvolvidos de produtos de alteração de rochas eruptivas
básicas em Botucatu-SP. Rev. Bras. Cien. Solo, 3:131-135.
- GALHEGO, H.R. ; C.R. ESPINDOLA ; W.A. CARVALHO e D. RAMBAUD,
1979. Mineralogia da fração argila em uma litotopossequên
cia de solos no município de Botucatu. Rev. Bras. Ciên. So
lo, 3: 126-130.
- GALLEZ, A. ; A.S.R. JUO e A. HERBILLON, 1976. Surface and char
ge characteristics of selected soils in tropics. Soil Sci.
Soc. Am. J., 40: 601-607.
- GASCHO, G.J. ; H.J. ANDREIS, 1974. Respuesta de la caña de azu
car a escoria de silicato cálcico aplicado a suelos organi-

cos y arenosos. Proc. Int. Soc. Sugar Cane Thecnol., 17: 543-551.

GAUR, A.C. 1969. Studies on the availability of phosphate in soil as influenced by humic acid. Agrochimica, 16(1):62-65.

GESSA, C. 1970. Lo scambio Ca-K sui materiali allofanici. Agrochimica, 14:188-197.

GESSA, C.P. ; P. MELIS, G. BELLU e C. TESTONI. 1978. Inactivations of clay pH-dependent charges in organomineral complexes. J. Soil Sci., 29(1):58-65.

GHOSH, G. 1977. Release of non-exchangeable cations from soils. J.Ind.Soc. Soil Sci., 25: 155-160.

GIESEKING, J.E. e H. JENNY, 1936. Behavior of polyvalent cations in base exchange. Soil Sci., 42(4): 273-280.

GLAESER, R. ; S. BEGUINOT e J. MERING, 1972. Détection et de nombrement des charges à localization tétraédrique dans les smectites di-octaédriques. C.R. Acad. Sci., 273,2399-2404.

GREWAL, J.S. e S.N. SINGH, 1979. Critical levels of available potassium for potato in the aluvial soils of Punjab. Ind.J. Agric. Sci., 49(10): 802-809.

GUIDICINI, G.L. e J.O. CAMPOS, 1968. Notas sobre a morfogenese dos derrames basálticos. Bol. Soc. Bras. Geol., 17(1):15.

GUIMARÃES, D. 1933. A província magmática do Brasil Meridional. Serv. Miner. Geol. do Brasil, Rio de Janeiro, Boletim nº 64. 70 p.

GUIMARÃES, D. 1955. Contribuição ao estudo dos tufos vulcânicos da Mata da Corda, MG. Bol. Inst. Tec. Ind., Belo Horizonte, 18:1-32

- GUIMARÃES, D. 1964. Geologia do Brasil. Departamento Nacional da Produção Mineral, Rio de Janeiro, Memória, 1:448.
- GUTMANS, M. 1943. Rochas-mater da Terra roxa. Bragantia, Campinas, 3:271-321.
- GUYOT, J. 1969. Mesure des surfaces spécifiques des argiles par adsorption. Ann. Agron., 20(4):333-359.
- HANG, P.T. ; G.W. BRINDLEY, 1970. Methilene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (Clay-organic studies XVIII). Clay and clay minerals, 18: 203-211.
- HASUI, Y. 1969. O cretáceo do Oeste Mineiro. Bol. Soc. Bras. Geol., 18(1):39
- HARRISON, J.B. 1910. IV. The residual earths of Briths Guiana commonly termed "laterite". Geol. Mag., 7:553-562.
- HAWKINS, D.B. e R. ROY, 1963. Experimental hydrothermal studies on rock alteration and clay mineral formation. Geochim. Cosmochim. Acta,27:1047-1053.
- HEIM, J.R. ; H.W. YEH e E. ALEXANDER. 1979. Origin of iron-rich montmorillonite from the manganese nodule belt of the North Equatorial Pacific. Clay and Clay Minerals, 27 (3): 185-194.
- HERBILLON, A.J. ; A. GALLEZ e A.S.R. JUO, 1977. Characterists of silica sorption and solubility as parameters to evaluate the surface properties of tropical soils: II. The index of silica saturation. Soil. Sci. Soc. Am. J., 41:1151-1154.
- HUMPHRIS, S.E. e G. THOMPSON, 1978. Trace element mobility during hydrothermal alteration of oceanic basalts. Geochimica

et Comochimica Acta, 42: 127-136.

HUMPHRIS, S.E. e G. THOMPSON, 1978a. Hydrothermal alteration of oceanic basalt by seawater. Geochimica et Cosmochimica Acta, 42:107-125.

HUNSAKER, V.E. e P.F. PRATT, 1971. Calcium-magnesium exchange equilibrio in soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 35:151-152.

HSU, P.H. e F.T. BATES, 1964. Fixation of hydroxy - aluminium polymers by vermiculite. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 28: 763-769.

HSU, P.H. 1968. Heterogeneity of montmorillonite surface and its effect on the nature of hydroxy-aluminium inter layers. Clays Clay Mineral., 16:303-311.

IGUE, K. ; H. GARGANTINI e M. ALCOVER. 1970. Efeito da calagem e da adubação fosfatada em solo ácido e de baixa fertilidade na cultura do trigo. Bragantia, 29(5):59-66.

I.P.I. 1977. Potasium dynamics in the soil. I.P.I. EXTENSION GUIDE. International Potash Institute. Bern / Switzerland, 11 p.

I.R.A.T. 1975. Les recherches en agronomie de l'IRAT de 1969 a 1974. Agron. Trop., 30(2): 107-178.

JENSEN, H.E. 1975. Seletivity coefficients of mixtures of ideal cation-exchanges. Agrochimica, 29(3, 4): 257-261.

JACKSON, M.L. 1963. Aluminium bonding in soils. A unifying principle in soil science. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 27:1-10.

JENSEN, H.E. 1973a. Potassium - calcium exchange equilibria on a montmorillonite and a kaolinite clay. I. A test on the

- Argensinger thermodynamic approach. Agrochimica, 17 (3, 4): 181-201.
- JENSEN, H.E. 1973b. Potassium - calcium exchange equilibria on a montmorillonite and a kaolinite clay. II. application of double-layer theory. Agrochimica, 17(3, 4):191-201.
- KAPOOR, B.S. 1972. Clay Miner., 9:425-432. in: KAPOOR, B.S. and S.C. GOSWAMI, 1978. Acid character of dioctaedral vermiculite: permanent and pH-dependent charge components of cation exchange capacity. J. Ind. Soc. Soil Sci., 26(4):332-338
- KAPOOR, B.S. and S.C. GOSWAMI, 1978. Acid character of dioctaedral vermiculite: permanent and pH-dependent charge components of cation exchange capacity. J. Ind. Soc. Soil Sci., 26(4):332-338.
- KENNEDY, W.Q. 1933. Trends of differentiation in basaltic magmas. Am. Jour. Sci., 5th series, 25:239-256.
- KINNIBURG, D.G. ; J.K. SYERS e M.L. JACKSON, 1975. Specific adsorption of trace amounts of calcium and strontium by hydrous oxides of iron and aluminium. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 39: 464-470.
- KONNS, R.D. ; P.A. HELMKE e M.L. JACKSON, 1980. Association of trace elements with iron oxides during rock weathering. Soil Sci. Soc. Am. J., 44: 156-159.
- KRISHNAMOORTHY, C. e R. OVERSTREET, 1949. Theory of ion-exchange relationships. Soil Sci., 68:307-315.
- LADEIRA, E.A. e O.E. ALVES DE BRITO, 1968. Contribuição à geologia do Planalto da Mata da Corda. Anais 22º Congresso Bras.

Geol., p. 181.

LACOURT, F. 1934. Contribuição à geologia do Triângulo Mineiro, Minas Gerais. Anais da Esc. de Minas de Ouro Preto, 25:29.

LAUDELOUT, H. ; R. Van BLADEL ; G.H. BOLT e A.L. PAGE, 1968. Thermodynamics of heterovalent cation exchange sorption in the systems sodium-cesium-barium montmorillonite. J. Phys. Chem., 67:1781-1783.

LAMEB, T.W. e R.T. MARTIN, 1955. Composition and Engineering Properties of soil (III) Highway Research Board. Proc. 34th Annual Meeting, Washington, D.C.

LEE, R. e J.P. WIDDOWSON, 1977. The potassium status of some representative soils from the Kingdom of Tonga. Trop. Agric. (Trinidad), 54(3):251-263.

LEINZ, V. 1949. Contribuição à geologia dos derrames basálticos do sul do Brasil. Bol. Fac. Fil. Cien. Let., USP, São Paulo, nº 103, Geologia, nº 5. 61 p.

LEITE, R. ; H. GARGANTINI, L.S. HUNGRIA e T. IGUE, 1970. Efeitos do nitrogênio, fósforo, calcário e micronutrientes em solos de cultura de arroz irrigado no Vale do Paraíba. Bragantia, 29(5): 273-285.

LEONARDOS, O.H. 1956. Recursos minerais do Triângulo Mineiro, MG. Engenharia, Miner. e Metal., 24(140):711-732.

LONGSTAFF, W.H. e E.R. GRAHAM, 1951. Release of mineral magnesium and its effect on growth and composition of soybeans. Soil Sci., 71:(2)167-174.

- LOTTI, G. e R. RIFFALDI, 1978. I colloidi inorganici non argillosi del suolo. Agrochimica, 22(3, 4): 179-215.
- MAES, A. e A. CREMERS, 1975. Cation-exchange hystereses in montmorillonite: A pH-dependent effect. Soil Sci., 119(3): 198-202.
- MAES, A. e A. CREMERS, 1977. Charge density effects in ion exchange. I. Heterovalent exchange equilibria. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 173:1807-1814.
- MAES, A. e A. CREMERS, 1978. Charge density effects in ion exchange. II. Homovalent exchange equilibria. J. Chem. Faraday Trans., 174:1234-1241.
- MAES, A. ; M.S. STUL e A. CREMERS, 1979. Layer charge - cation-exchange capacity relationship in montmorillonite. Clays and clay minerals, 27(5): 387-392.
- MALLAVOLTA, E. e T. COURY, 1954. Postilas de práticas de Química Agrícola. Piracicaba, Centro Acadêmico "Luiz de Queiroz" 49 p.
- MALQUORI, A. 1978. I colloidi minerali nel suolo: ricerche svolte in Italia. Agrochimica, 22(3, 4): 164-178.
- MASCARENHAS, A.A. ; S. MIYASAKA, T. IGUE e E.S. FREIRE, 1970. Adubação da soja. VIII. Efeito de doses crescentes de calcário, fósforo e potássio em solo Podzólico Vermelho Amarelo, variação Piracicaba. Bragantia, 29: 81-89.
- MARSAHLL, C.E. 1964. The physical chemistry and mineralogy of soils. Vol. 1: Soil materials. Willey and Sons, N.Y., 388p.
- MARTINI, J.A. 1966. Caracterizacion del estado de potássio en

seis suelos de Panama. Fitotecnica Latinoamericana, 3:163-186.

MATTSON, S. 1974. Ionic relationships of soil and plant. V. Ion uptake in relations to valence, membrane activity and soil moisture. Acta Agriculturae Scandinavica, 24(1):33-36.

MATTSON, S. e K.G. LARSSON, 1946. The laws of soil colloidal behavior: Donnan equilibria in soil formation. Soil Sci., 61:313-330.

MAY, H.M. 1973. M.S. thesis, Dept. Soil Science, Univ. Wisconsin, Madison U.S.A. in: Violante, P. e A. Violante - 1980-Characterization of H-Bentonites and interpretation of the third buffer range appearing on pH titration curves. Agrochimica, 24(1): 47-58.

McBRIDE, M.B. 1979. An interpretation of cation selectivity variations in $M^+ - M^+$ exchange on clays. Clays and clay Minerals, 27(6): 417-422.

McLEAN, E.O. e C.E. MARSHALL, 1948. Reciprocal effects of Ca and K as shown by their cationic activities in montmorillonite. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 13:179-182.

McLEAN, E.O. 1971. Potentially beneficial effects from liming: chemical and physical. Soil Crop Sci. Soc. Fla. Proc., 31: 189-196.

McLEAN, E.O. e V.C. BITTENCOURT, 1974. Complementary ion effects on potassium and calcium displacement from tri-ionic bentonite and illite systems as affected by pH-dependent charges. Soil Sci., 17(3):103-109.

- MEKARU, T. e G. UEHARA, 1972. Anion adsorption in ferruginous tropical soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 36:296-300.
- MENDES, A.C.T. 1970. Dispersão de amostras de solos minerais. Departamento de Solos e Geologia ESAL//USP. Piracicaba, 47p.
- MIELNICZUK, J. 1978. O potássio no solo. Boletim nº 2. Instituto da Potassa e Fosfato. Programa comum no Brasil - Piracicaba. 80 p.
- MILLOT, G. 1964. Geologie des argiles. Masson et Cie, Paris. 499 p.
- MITRA, R.P. e B.S. KAPOOR, 1969. Components of cation exchange. Soil Sci, 108: 11-18.
- MIYASAKA, S. ; E.S. FREIRE; T. IGUE e M. CAMPANA, 1966. Adubação mineral do feijoeiro. II. Efeitos de N, P, K, da calagem e de uma mistura de enxofre estruturada. Bragantia, 23 (13): 145-159.
- MOHR, E.C.J. e F.A. VAN BAREN, 1954. Tropical Soils. New York, Interscience Publishers. 498 p.
- MONIZ, A.C. e M.L. JACKSON, 1967. Quantitative mineralogical analysis of Brazilian soils derived from basic rocks and slate. Soil Sci Report, nº 212, Univ. Wisconsin, Madison. 73p.
- MONIZ, A.C. e A. CARVALHO, 1973. Estudo mineralógico dos solos derivados do arenito Bauru e rochas básicas da região noroeste do Estado de São Paulo. Bragantia, 32:309-335.
- MORAES REGO, L.P. 1930. A geologia do Estado de São Paulo. Separata do Boletim do "D.E.R.". 153 p.
- MORAIS, F.I. ; A.L. PAGE e J.L. LUND, 1976. Effect of pH, salt

- concentration and nature of electrolytes on charge characteristics of Brazilian Tropical soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 40: 521-527.
- MORITA, T. e R.M.V. ASSUMPÇÃO, 1976. Manual de soluções, Reagentes e Solventes. Ed. Edgar Blucher Ltda. São Paulo 627p.
- MOSS, P. e J.K. COULTER, 1964. The potassium status of West Indian volcanic soils. J. Soil Sci., 15:284-298.
- MUNNS, D.N. 1976. Heterovalent cation exchange equilibria in soils with variable and heterogeneous charge. Soil Sci. Soc. Am. J., 48: 841-845.
- MUNNS, D.N. e R.L. FOX, 1977a. Stabilization of calcium by surface charge variation in an oxisol. Soil Sci. Soc. Am. J., 41: 682-685.
- MUNNS, D.N. e R.L. FOX, 1977b. Comparative lime requirements of tropical and temperate legumes. Plant Soil, 46:533-548.
- NAGELSCHMILT, G. 1938. Atomic arrangement and variability of the montmorillonite group. Mineralog. Mag., 25(162):140.
- NAFADY, M.H. 1972. The sodium potassium exchange sites in soils colloids. Acta Agric. Scand., 22(4): 205-308.
- NOVAK, I. e B. CÍCEL, 1978. Dissolution of smectites in hydrochloric acid: II. Dissolution rate as a function of crystallochemical composition. Clay and Clay Minerals, 26:341-344.
- NYE, P.D. ; D. CRAIG, N.T. COLEMAN e J.L. RAGLAND, 1961. Ion exchange equilibria involving aluminium. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 25:14-17.

- OBIHARA, C.H. e E.W. RUSSEL, 1972. Specific adsorption of silicate and phosphate by soils. J. Soil Sci., 23(1):105-107.
- PABLOS, A.B. de e A.A. da SILVA, 1975. Mejora, con PVA, de las propiedades físicas de un aluviosuelo. Agrochimica, 19(1):59-72.
- PACCOLA, A.A. 1980. Alterações químicas e mineralógicas de anfibolitos sob condições de drenagem deficiente. ESALQ/USP. Piracicaba, SP. 63 p. (Dissertação de Mestrado).
- PAIVA NETTO, J.E. de, 1949. A fração argila dos solos do Estado de São Paulo e seu estudo roentgnográfico. Bragantia, Campinas, 2:335-432.
- PAIVA NETTO, J.E. de, 1955. "Eunicita" - nova variedade de montmorilonóide encontrado nos meláfiro de compostos da Serra de Botucatu. Engenharia, Mineração e Metalurgia, 22(128): 99.
- PAIVA NETTO, J.E. de e PACCOLA, A.A. 1974. Determinação eletrométrica da CTC. Anais da IV Jornada Científica da FCMBB Botucatu. p. 62.
- PARKS, G.A. e P.L. de BRUYN, 1962. The zero point of charge of oxides. J. Phys. Chem., 66: 967-973.
- PARKS, G.A. 1965. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxydes, and aqueous hydroxi complex systems. Chem.Rev., 65:177-198.
- PICHOT, J. 1971. Etude de l'evolution du sol en presence de fumures organiques ou minéraux. Cinq années de experimentation à la Station de Boukoko, R.C.A. L'Agron. Trop., 26(6, 7): 736-754.

- PIERI, C. 1976. L'acidification des terres de culture exon-
dées au Sénégal. Agron. Trop., 31(4):339-368.
- PIERI, C. 1977. Mineralogie et proprietes de surface de deux
sols sableux du Senegal. Agronomie Tropicale, 32(4): 339-
351.
- PIGNEUR, P. ; A. MAES e A. CRAMERS, 1975. Heterogeneity of
charge density distribution in montmorillonite as inferred
from cobalt adsorption. Clays and clay minerals, 23:71-75.
- PRATT, P.F. e F.L. BLAIR, 1962. Cation exchange properties of
some acid soils of California. Hilgardia, 33:689-693.
- QUEIROZ NETO, J.P., 1969. Interpretação dos solos da Serra de
Santana para fins de classificação. ESALQ/USP. Piracicaba,
135 p. (Tese de Doutorado).
- RAGG, J.M. e D.F. BALL, 1964. Soils of the ultra-basic rocks
of the Island of Rhum. J. Soil Sci., 15(1): 57-69.
- RAIJ, B. Van e M. PEECH, 1972. Eletrochemical properties of
some oxisols and alfixols. Soil Sci. Soc. Am. J., 36: 587-
593.
- RAW, F. e C.A. MATLEY, 1943. Some altered palagonite tuffs
from Jamaica and the origin and history of their chlorites.
Jour, Geol., 51: 215-243.
- REEUWIJK, L.P. Van e VILLIERS, J.M. 1968. Potassium fixation
by amorphous aluminosilica gels. Soil Sci. Soc. Am. Proc.,
32: 238-240.
- RICE, H.B. e E.J. KAMPRATH, 1968. Availability of exchangeable
and monexchangeable Mg in sandy coastal plain soils. Soil

Sci. Soc. Am. Proc., 32: 386-388.

RICH, C.I. e S.S. OBENSHAIN, 1955. Chemical and clay mineral properties of a red yellow podzolic soil derived from muscovite schist. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 19:334-341.

RICH, C.I. 1968. Mineralogy of soil potassium in the "Role of Potassium in agriculture". Ed. V.S. Kilmer, S.E. Yonts e N.C. Brady. Publ. American Society of Agronomy. Wisconsin, U.S.A. 509 p.

ROLE DE LA MATIERE ORGANIQUE DANS LA FERTILITE DU SOL. 1975. Agronomie Tropicale, 33(2):170-175.

ROSS, L. ; P. NABABSING e Y.W.Y. CHEONG, 1974. Residual effect of calcium silicate applied to sugarcane soils. Proc. Int. Soc. Sugar Cane Technol., 17-539-542.

ROTINI, O.T. 1978. La funzione agronomica dei colloidi nel terreno agrario. Agrochimica, 33(3, 4): 161-163.

RÜEGG, N.R. 1975. Modelos de variação química na província basáltica do Brasil Meridional. Características do teor, distribuição geográfica e diferenciação. Instituto de Geociências, USP, São Paulo - Tese de Livre Docência. Vol. 1. 215 p. Vol. 2 - 94 p.

RUIZ, M.D. 1961. Estudos das características expansivas de uma argila verde que ocorre em rocha basáltica da Barragem de Bariri-SP. Relatório de Pesquisa nº 59 do I.P.T. São Paulo, 32 p.

RUIZ, M.D. 1962. Contribuição ao estudo tecnológico de algumas rochas basálticas do Estado de São Paulo. Escola Politécnica/USP. São Paulo. 115 p. (Tese de Doutorado).

- SALMON, R.C. e P.W. ARNOLD, 1963. The uptake of magnesium under exhaustive cropping. J. Agric. Sci., 61:421-465.
- SARBADHIKARI, T.R. e BHATTACHERJEE, S. 1966. Secondary clay in Rajmahal basalts of India and its relation to palagonite - chlorophacite. Mineralogical Mag., 35: 770-775.
- SCHNEIDER, A.W. 1964. Contribuição à petrologia dos derrames basálticos da Bacia do Paran. Publ. Avulsa n 1, Esc.Eng. Univ. Federal do Rio Grande do Sul. 76 p.
- SCHOFIELD, R.K. 1949. Calculation of surface areas from-measurements of negative adsorption. Trans. Br. Ceram. Soc., 48: 207-213.
- SCHOFIELD, R.K. e A.W. TAYLOR, 1955. The measurement of soil pH. Proc. Soil Sci. Soc. Am., 19:164-172.
- SCHWERTMANN, V. e M.L. JACKSON, 1963. Hydrogen aluminum clays: a third buffer range appearing in potentiometric titration. Science, 139: 1052-1053.
- SCHWERTMANN, V e M.L. JACKSON, 1964. Influence of hydroxid aluminium ions on pH titration curves of hydrogenium aluminium clays. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 28: 179-183.
- SHALHEVET, J. e L. BERNSTEIN, 1968. Effects of vertically heterogeneous soil salinity on plant growth and water uptake. Soil Sci., 106(2): 85-93.
- SHALSCHA, E.B. ; P.F. PRATT ; T. KINJO e J. AMAR, 1972. Effect of phosphate salts as saturating solutions in cation exchange capacity determinations. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 36: 912-914.

- SHALSCHA, E.B. ; P.F. PRATT e D. SOTO, 1974. Effect of phosphate adsorption on the cation exchange capacity determinations. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 38:539-540.
- SHEN, M.J. e C.I. RICH, 1962. Proc. Soil Sci. Soc. Am., 26:33-38. In: KAPOOR, B.S. e S.C. GOSWAMI, 1978. Acid character of dioctahedral vermiculite: permanent and pH -dependent charge components of cation exchange capacity. J.Indian Soc Soil Sci. Vol. 26(4): 332-338.
- SHERMAN, G.D. e UEHARA, G. 1956. The weathering of olivine basalt in Hawaii and its pedogenic significance. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 20 (3): 337-340.
- SINBAD, P. 1972. Etude de l'evolution des sols sous culture traditionnelle en Haute - Casamance. Principaux résultats. L'Agron. Trop., 27(5): 574-591.
- SINGER, A. 1967. Mineralogy of the non-clay fractions from basaltic-soils in the Galilee, Israel. Israel J. Earth Sci., 16:215-228.
- SINGH, H.P. ; R.P. SINGH e K. SINGH, 1979. Effect of bentonite subsurface moisture on soil-moisture storage and yield of roundgourd grown in sandy soils. Ind. J. Agric. Sci., 49 (11):880-885.
- SOUZA SANTOS, P. e M.D. RUIZ, 1962. Identificação dos argilo-minerais existentes nas placas verdes provenientes da decomposição de rochas basálticas da região de Bariri, Estado de São Paulo. Pesquisa nº 78 I.P.T., São Paulo.
- SOUZA SANTOS, P. e M.D. RUIZ, 1963. Caracterização mineralógica

ca de algumas argilas que ocorrem em formações basálticas da Barragem de Barra Bonita, Rio Tietê, Estado de São Paulo. Engenharia, 21(242):231.

STEFANSON, R.C. 1973. Polyvinyl alcohol as a stabilizer of surface soils. Soil Sci., 115:420.

SWHANEY, B.L. 1968. Aluminium interlayers in layer silicates. Effect of OH/Al ratio of Al solution, time of reaction and type of structure. Clays Clay Mineral., 16:157-183.

SMITH, W.W. 1959. Pseudomorphs after olivine in Markle basalt. Mineralogical Mag., 32(247): 324-331.

SMITH, W.W. 1960. Some interstratified clay minerals from basic igneous rocks. Clay and Clay Minerals, 4(24):182.

TARZI, J.G. e R. PROTTZ, 1979. Increased selectivity of naturally weathered biotite for potassium, Soil Sci. Soc. Am.J., 43: 188-191.

TELLA, R. ; V.V. FILHO ; J.L.V. ROCHA ; E.S. FREIRE e T. IGUE, 1970. Efeito de doses crescentes de nitrogênio, fósforo e potássio sobre a produção de amendoim em solos Podzolizados de Lins e Marília. Bragantia, 29(19):199-205.

THOMAS, G.W. 1960. Forms of Al in cation exchange. Trans. Int. Cong. Soil Sci. 7th. Madison. p. 211-218.

UEHARA, G. e G.P. GILLMAN, 1980a. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals: I. Theory. Soil Sci. Soc. Am. J., 44: 250-252.

UEHARA, G. e G.P. GILLMAN, 1980b. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals: II Expe

- rimental. Soil Sci. Soc. Am. J., 44:252-255.
- Van BLADEL, R. e H. LAUDELOUT, 1967. A thermodynamic study of sodium-strontium exchange on wyoming bentonite. Proc. Inter. Clay Conf., 1:619-634.
- Van OLPHEN, H. 1962. An introduction of clay colloid chemistry. Interscience Publishers. New York. 381 p.
- VELLY, J. 1974. Observation sur l'acidification de quelques sols de Madagascar. L'Agronomie Tropicale, 29(6):1249-1262.
- VERDADE, F.C. ; W.R. VENTURINI ; A.Z. AMARAL e A.C.P. WUTKE, 1966. Níveis de fertilidade do solo para a cultura algodoeira. II. Correlação entre a produção e o teor de fósforo no solo. Bragantia, 25(4):41-55.
- VIOLANTE, P. e A. VIOLANTE, 1973. La titolazione potenciométrica delle bentoniti insature: interpretazione del terzo tratto tamponato. Ann. Fac. Sci. Agr. Portici, 4:112-120. In: VIOLANTE, P. e A. VIOLANTE, 1980. Characterization of H-Bentonites and interpretation of the third buffer range appearing on pH titration curves. Agrochimica, 28(1):47-58.
- VIOLANTE, P. e A. VIOLANTE, 1978. Potenciometric titration of aluminium bentonite in the presence of aluminium hydrous oxide gel. Soil Science, 126: 136-144.
- VIOLANTE, P. e A. VIOLANTE, 1980. Characterization of H-Bentonites and interpretation of the third buffer range appearing on pH titration curves. Agrochimica, 24(1):47-58.
- WIKLANDER, L. 1946. Studies on ionic exchange with special reference to the conditions in soils. Ann. Roy. Agr. Coll.

Sweden, 14: 1-171.

WIKLANDER, L. e GIESEKING, J.E. 1948. Exchangeability of adsorbed cations as influenced by the degree of saturation and the nature of the complementary ions with special reference to trace concentrations. Soil Sci, 66: 377-384.

WIKLANDER, L. 1951. Equilibria in ion exchange. I. Influence of the proportions of the exchanging ions. Acta Agriculturae Scandinavica, 1(2): 190-202.

WIKLANDER, L. 1965. Cation and anion exchange phenomena. p. 163-205. In: Chemistry of the soil. F.E. Bear (ed.) Reinhold, London. 521 p.

WIKLANDER, L. 1970. Utlakning av näringsämnen. I. Halten i dräneringsvatten. Grundförbättring, 23: 117-141.

WIKLANDER, L. 1974. Leaching of plant nutrients in soils. I. General principles. Acta Agric. Scand., 24(4):349-356.

WILLIAMS, B.G. ; D.Y. GREENLAND e Y.P. QUIRK, 1967. The effect of polyvinyl alcohol on the nitrogen surface area and pore structure of soils. Aust. Journ. Soil Res., 5:77-85.

ZANDONADI, A.R. 1972. Estudo tecnológico de argilas nontroníticas brasileiras. Instituto de Química/USP. São Paulo. 137p. mais apêndices (Tese de Doutorado).

APÊNDICE

Abreviaturas e Constantes Utilizadas

a - atividade iônica.

β - $1,06 \times 10^{15}$ (cm/meq)

CTA - capacidade de troca aniônica meq/100g.

CTC - capacidade de troca catiônica meq/100g.

Cl^- rep. - repulsão de cloreto.

ΔpH - diferença entre pH em solução de eletrólito e pH em água

ϵ - constante dielétrica do meio.

e - carga do eletrôn = $1,602 \times 10^{-19}$ coul = $4,8 \times 10^{-10}$ esu.

esu = $3,336 \times 10^{-10}$ coul = 1stcoul = $3,456 \times 10^{-15}$ F.

F - constante de Faraday = $2,894 \times 10^{14}$ esu.

f - coeficiente de atividade.

H_0^+ - concentração de ions H^+ quando o valor das cargas variáveis é igual a zero.

γ - carga total de superfície = $(K^+ - \gamma_a^-)$ meq/100g.

γ_a^- - adsorção negativa de anions em meq/100g.

γ_c^- - adsorção negativa de cátions em meq/100g.

γ_a - adsorção de anions em meq/100g.

Γ - densidade de carga total em meq/cm².

Γ^- - adsorção negativa em meq/cm².

K - coeficiente em função da concentração eletrolítica do meio

K_g - constante de seletividade de Gapon.

K_c - constante de seletividade segundo McBride.

k - constante de Boltzmann $1,38054 \cdot 10^{-16}$ erg.gran⁻¹.molécula⁻¹

m - concentração molar de eletrólito.

- M - basalto alterado.
- N - concentração da solução interna em meq/cm³.
- N₁ - número de sítios viáveis para adsorção de íons.
- n - concentração de eletrólitos em ions/cm³.
- NA - número de Avogrado = $6,02 \times 10^{23}$ ions/mol.
- n.d. - não determinado.
- n.c. - não calculável.
- n.t. - não tem.
- δ - espessura da camada de Stern.
- θ - teor de umidade no solo em %.
- σ_v - densidade de cargas variáveis esu/cm² ou meq/100g.
- σ_p - densidade de cargas permanentes esu/cm² ou meq/100g.
- σ_t - densidade de carga total meq/100g.
- ϕ - energia de adsorção específica.
- ρ - densidade do solvente.
- ψ_o - potencial elétrico da superfície.
- ψ_δ - potencial elétrico na ligação entre a camada de Stern e a camada difusa.
- pH - $-\log H^+$.
- pH_o - $-\log H_o^+$.
- Q/I - relação quantidade/intensidade.
- q - fator de valência.
- RA (ou AR) - relação de atividades.
- sinh - seno hiperbólico.
- S - superfície específica total em cm²/100g.
- S_v - superfície específica de cargas variáveis m²/g.

S_p - superfície específica de cargas permanentes m^2/g .

T - temperatura absoluta $^{\circ}K$.

z - carga do ion considerado.

ZPC (ou PCZ) - ponto de carga variável igual a zero.

ZPNC (ou PCLZ) - ponto de carga líquida igual a zero.

A ciência construirá para o homem o clima do conforto e enriquece-lo-á com os braços da cultura superior; a filosofia auxilia-lo-á com valio sas interpretações dos fenômenos em que a Eterna Sabedoria se manifesta, mas somente a fé, com os seus estatu tos de perfeição íntima, consegue preparar nosso espírito imperecível para a ascensão à glória universal.

EMMANUEL