EQUILÍBRIO DE TROCA ENTRE POTÁSSIO E CÁLCIO E LIXIVIAÇÃO DESTES CÁTIONS EM SOLOS COM CARGA VARIÁVEL.

LÚCIA HELENA GARÓFALO CHAVES

Orientador: Dr. TOSHIAKI KINJO

Tese apresentada à 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
Dezembro, 1984

Aos meus pais

Alberto e Elvira

aos meus irmãos

Esmeralda, Dirce,
Maria Angela e
Carlos Alberto

Ao meu esposo

Iêde e

aos meus filhos

Iana e ...

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Dr. Toshiaki Kinjo, do Departamento de Solos, Geologia e Fertilizantes da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", pela orientação segura e constante na elaboração deste trabalho.
- Ao Professor Dr. Paulo Leonel Libardi do Departamento de Física e Meteorologia da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".
- Ao Dr. Otávio Antonio de Camargo, pesquisador científico do Instituto Agronômico de Campinas, SP.
- Ao Professor Dr. Humberto de Campos do Departamento de Matemática e Estatística da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".
- Aos técnicos de laboratório, Mário Benedito Lodovico e Vinicius Ferraz.
- Às bibliotecárias e funcionários Luiz Carlos Veríssimo, Eurice Amaral Mello e Paulo Veríssimo Júnior, da Biblioteca Central da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".
- Ao Departamento de Solos e Engenharia Rural do Centro de Ciências Agrárias, UFPB.
- Ao Departamento de Solos, Geologia e Fertilizantes da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".
- À Coordenadoria do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e Programa de Integração de Capacitação de Docentes (CAPES/PICD).

ÍNDICE

	Página
RESUMO	xiii
SUMMARY	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. Densidade de carga superficial	4
2.2. Equilíbrio de troca catiônica entre potássio e cálcio	8
2.3. Lixiviação de cátions	14
3. MATERIAL E MÉTODOS	20
3.1. Solos	20
3.2. Equilíbrio de troca catiônica entre potássio e cálcio	21
3.2.1. Solução de tratamento	21
3.2.2. Equilíbrio de troca	26
3.2.3. Extração de potássio e cálcio - trocáveis	26
3.2.4. Determinação de potássio e cálcio	27
3.2.5. Cálculos	27
3.3. Lixiviação de potássio e cálcio mais magnésio	28

	Página
3.3.1. Preparo das amostras de terra.	28
3.3.2. Preparo da coluna de terra....	29
3.3.3. Procedimento	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1. Densidade de carga superficial	33
4.2. Equilíbrio de troca	35
4.3. Lixiviação de potássio, cálcio mais magnésio	59
4.4. Discussão Geral	68
5. CONCLUSÕES	70
6. LITERATURA CITADA	72

LISTA DE TABELAS

	Página
1 - Composição mineralógica da fração argila isenta de óxidos de ferro livres dos solos estudados ..	22
2 - Composição granulométrica e superfície específica dos solos estudados	23
3 - Teores de carbono orgânico e de óxidos de ferro livres, valores de pH e capacidade de troca catiônica (CTC)	24
4 - Cátions trocáveis e acidez potencial ($H^+ + Al^{3+}$) dos solos estudados	25
5 - Quantidade de cátions adsorvidos, valores da RPT, densidade de carga superficial (Γ) e coeficiente de Gapon em relação aos tratamentos do solo. PVA-variação Laras, horizonte Ap	36
6 - Quantidade de cátions adsorvidos, valores da RPT, densidade de carga superficial (Γ) e coeficiente de Gapon em relação aos tratamentos do solo. PVA-variação Laras, horizonte B2	37

7 - Quantidade de cátions adsorvidos, valores da RPT, densidade de carga superficial (Γ) e coeficiente de Gapon, em relação aos tratamentos do solo. PVA-variação Piracicaba, horizonte Ap.	38
8 - Quantidade de cátions adsorvidos, valores da RPT, densidade de carga superficial (Γ) e coeficiente de Gapon, em relação aos tratamentos do solo. PVA-variação Piracicaba, horizonte B2.	39
9 - Quantidade de cátions adsorvidos, valores da RPT, densidade de carga superficial (Γ) e <u>coe</u> eficiente de Gapon, em relação aos tratamentos do solo. LVE-orto, horizonte Ap	40
10 - Quantidade de cátions adsorvidos, valores da RPT, densidade de carga superficial (Γ) e <u>coe</u> eficiente de Gapon, em relação aos tratamentos do solo. LVE-orto, horizonte B2.....	41
11 - Quantidade de cátions adsorvidos, valores da RPT, densidade de carga superficial (Γ) e coeficiente de Gapon, em relação aos tratamentos do solo. LR, horizonte Ap	42

12 - Quantidade de cátions adsorvidos, valores da RPT, densidade de carga superficial (Γ) e coeficiente de Gapon em relação aos tratamentos do solo. LR, horizonte B2	43
13 - Quantidade de cátions adsorvidos, valores da RPT, densidade de carga superficial (Γ) e coeficiente de Gapon em relação aos tratamentos do solo. TRE, horizonte Ap	44
14 - Quantidade de cátions adsorvidos, valores da RPT, densidade de carga superficial (Γ) e coeficiente de Gapon em relação aos tratamentos do solo. TRE, horizonte B2	45
15 - Regressão linear relacionando RPT (y) com RAP (x) e respectivos coeficientes de correlação (r) para os 3 níveis de pH da solução de equilíbrio nos solos PVA-variação Laras e PVA-variação Piraicaba	48

- 16 - Regressão linear relacionando RPT (y) com RAP (x) e respectivos coeficientes de correlação (r) para os 3 níveis de pH da solução de equilíbrio nos solos LVE-orto e Latossol Roxo ... 49
- 17 - Regressão linear relacionando RPT (y) com RAP (x) e respectivos coeficientes de correlação (r) para os 3 níveis de pH da solução de equilíbrio no solo Terra Roxa Estruturada 50
- 18- Quantidade de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ trocáveis e quantidade de Ca^{2+} adicionado à terra, para obter dois níveis de pH, antes da lixiviação, bem como quantidade de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ lixiviados após o pulso de K^+ e quantidade de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ retidos na coluna de terra..... 63
- 19 - Quantidade de K^+ trocável e adicionado a terra antes da lixiviação, quantidade K^+ lixiviado, após o pulso de K, e retido na coluna de terra bem como a razão de potássio trocável (RPT) 64

LISTA DE FIGURAS

Página

1 - Esquema e fotografia do arranjo experimental utilizado para o estudo de lixiviação	31
2 - Variação da densidade de carga superficial (Γ) em função do pH dos horizontes Ap e B2 dos solos	34
3 - Variação da razão do potássio trocável (RPT) em função da razão de adsorção de potássio (RAP) para os diferentes intervalos de densidade de carga superficial dos solos (Γ)	51
4 - Relação entre a razão de potássio trocável (RPT) e a densidade de carga superficial para RAP = 0,22	53
5 - Relação entre a razão de potássio trocável (RPT) e a densidade de carga superficial para RAP = 0,40	54
6 - Relação entre a razão de potássio trocável (RPT) e a densidade de carga superficial para RAP = 2,00	55

7 - Relação entre a razão de potássio trocável (RPT) e a densidade de carga superficial para $RAP = 4,40$	56
8 - Variação da capacidade de troca catiônica (CTC), a pH 6,0, em função da densidade de carga superficial dos solos estudados aos quatro níveis da RAP	57
9 - Curvas de lixiviação de potássio e cálcio mais magnésio da amostra de terra do horizonte Ap do solo PVA-variação Piracicaba. a: pH 5,8; b: pH 7,5	60
10 - Curvas de lixiviação de potássio e cálcio mais magnésio da amostra de terra do horizonte Ap do solo LVE-orto. a: pH 5,2; b: pH 6,5	61
11 - Curvas de lixiviação de potássio e cálcio mais magnésio da amostra de terra do horizonte B2 do solo LVE-orto. a: pH 5,0; b: pH 6,5	62

12 - Variação da razão de adsorção de potássio (RAP) determinada em função da estimada..	67
---	----

EQUILÍBRIO DE TROCA ENTRE POTÁSSIO E CÁLCIO E LIXIVIAÇÃO
DESTES CÁTIONS EM SOLOS COM CARGA VARIÁVEL.

Candidata: *Lúcia Helena Garófalo Chaves*

Orientador: Prof.Dr. Toshiaki Kinjo

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência da densidade de carga superficial no equilíbrio de troca entre potássio e cálcio e na lixiviação destes cátions, em solos com carga variável.

As amostras de terra foram coletadas dos horizontes Ap e B2 dos solos Podzólico Vermelho Amarelo-variação Laras (Ustoxic Dystropept), Podzólico Vermelho Amarelo-variação Piracicaba (Aquic Dystropept), Latossol Vermelho Escuro-orto (Typic Haplorthox), Latossol Roxo (Typic Acrustox) e Terra Roxa Estruturada (Oxic Rhodustalf).

O equilíbrio de troca catiônica, entre potássio e cálcio, foi estudado utilizando-se soluções cujas razões de adsorção de potássio (RAP), isto é $(K)/(Ca)^{1/2}$, variaram de 0,22 a 4,4 (mmol/l)^{1/2}. Cada nível de RAP foi combinado

com cada um de 3 níveis de pH, respectivamente, 4,0, 5,0 e 6,0. As amostras de terra foram lavadas 5 vezes com solução do mesmo tratamento e as quantidades de potássio e cálcio foram determinadas. A razão de potássio trocável (RPT) isto é K^+/Ca^{2+} , foi calculada e relacionada à RAP.

A partir dos valores destas duas razões determinou-se os valores da constante de Gapon para cada amostra de terra. A equação da dupla camada, simplificada por BOLT (1955) foi usada para explicar o efeito da densidade de carga superficial sobre a adsorção de potássio em relação ao cálcio.

A lixiviação de potássio, cálcio e magnésio, foi avaliada, em tubos de percolação, utilizando-se amostras de terra do PVA-variação Piracicaba, horizonte Ap e do LVE-orto, horizonte Ap e B2. Para cada amostra de terra foram montadas duas colunas de terra correspondendo a dois níveis de pH. Todas as colunas receberam um pulso de potássio de 0,3 meq. A RAP e a RPT foram determinadas, respectivamente a partir das quantidades de potássio e cálcio mais magnésio lixiviados e das quantidades destes cátions que permaneceram nas amostras de terra após a lixiviação.

Nas condições do experimento, a densidade de carga superficial dos solos aumenta com a elevação do pH, e a

medida em que ela aumenta, os valores da constante de Gapon das amostras de terra diminuem, quando no equilíbrio catiônico considera-se potássio trocando cálcio. A variação da razão de potássio trocável (RPT) é inversamente proporcional a densidade de carga superficial. O valor médio das razões entre potássio e cálcio mais magnésio (RAP) de cada volume de percolado coletado, correlaciona-se melhor com a razão destes cátions trocáveis (RPT) quando se leva em consideração a constante de Gapon.

POTASSIUM CALCIUM EXCHANGE EQUILIBRIUM AND LEACHING IN SOILS
WITH VARIABLE CHARGE.

Candidate: *Lucia Helena Garófalo Chaves*

Adviser: Prof. Dr. Toshiaki Kinjo

SUMMARY

The purpose of this work was to study the influence of surface charge density on potassium-calcium exchange equilibrium and leaching of these two cations in soils with variable charge.

Soil samples were collected from the Ap and B2 horizons of the following soils: Ustoxic Dystropept, Aquic Dystropept, Typic Haplorthox, Typic Acrustox and Oxic Rhodustalf.

For the study of potassium-calcium exchange equilibrium, four potassium adsorption ratios (PAR) varied from 0.22 to 4.40 (mmol/l)^{1/2}. Each level of PAR was combined with 3 levels of pH ranging from pH 4.0 to pH 6.0. Soil samples were washed 5 times with each of these solutions and the amount of potassium and calcium adsorbed were determined. Exchangeable potassium ratio (EPR) was calculated and related to the PAR values. With the values of these two ratios the Gapon's coefficients were calculated. The double layer equation, simplified by BOLT (1955)

was used to explain the effect of surface charge density on the adsorption of potassium in relation to calcium.

The leaching of potassium, calcium and magnesium in percolation tubes, was evaluated using soil samples collected from the Ap horizon of a Aquic Dystropept and from the Ap and B2 horizon of a Typic Haplorthox. For each soil sample two soil columns were set up corresponding to two values of pH. The soil columns received a potassium pulse of 0.3 meq. The PAR and EPR were determined, respectively, from the amount of leached cations and the amount of the cations that stayed in the soil columns after the lixiviation.

Under the experimental conditions, the surface charge density increase with the increase of pH, and in potassium-calcium exchange equilibrium the Gapon's coefficient of the soil samples decreases as the surface charge density increases. The variation of EPR is inversely related to surface charge density. The PAR mean value has a better correlation with the EPR when the Gapon's coefficient is taken into account.

1. INTRODUÇÃO

A solução do solo é de grande importância para a nutrição vegetal pois, é a partir dela que as raízes das plantas absorvem seus nutrientes. Por ser difícil o estudo de sua composição, determina-se pela análise dos solos os teores absolutos dos cátions trocáveis, e a partir destes, através de equações, a proporção dos cátions na solução. Estes representam uma fração dos cátions trocáveis e os que estão disponíveis às plantas, uma vez que, a disponibilidade de um elemento não está relacionado apenas ao seu teor absoluto na fração coloidal, mas também a força de retenção exercida pelo material coloidal e, principalmente, a presença de outros elementos no complexo sortivo.

Nos solos das regiões tropicais úmidas, as respostas das culturas ao potássio se relacionam mais diretamente com seus baixos teores absolutos, do que a efeitos competitivos com outros cátions. Devido a isto, as recomendações

de adubação potássica geralmente se baseiam nos teores absolutos do elemento. Porém, à medida em que os solos vão sendo corrigidos e adubados, as razões entre os cátions da solução (potássio, cálcio e magnésio), devem ser considerados, uma vez que o desequilíbrio entre eles pode causar queda na produção (RITCHIEY, 1982). De modo geral, teores elevados de cálcio e magnésio nos solos podem diminuir a disponibilidade do potássio; assim como, elevados teores deste elemento podem induzir uma deficiência de magnésio.

Os solos intemperizados, que em geral são ácidos, apresentam, predominantemente, no complexo coloidal, minerais responsáveis pelo surgimento de cargas dependentes de pH, tais como: caulinitas, óxidos de ferro e alumínio, entre outros. Nestes solos, a medida em que se eleva o pH, surgem cargas negativas na superfície de seus colóides fazendo aumentar a densidade de carga superficial dos mesmos.

Com o estudo do equilíbrio catiônico é possível se entender melhor o comportamento químico de um solo e portanto, uma recomendação de manejo mais adequada. A densidade de carga superficial dos colóides influi no equilíbrio catiônico dos solos, podendo-se dizer que, a medida em que ela aumenta, provavelmente, a razão entre potássio e cálcio trocáveis diminui, quando se mantém constante a razão destes cátions na solução do solo. Isto se baseia no fato de que, com o aumento da

densidade de carga superficial dos colóides ocorre adsorção preferencial de cátions divalentes em relação aos monovalentes o que já foi comprovado por vários autores, pesquisando o equilíbrio entre sódio e cálcio. Esse fenômeno deve também influir na lixiviação de potássio e cálcio.

Considerando-se que os solos do Estado de São Paulo contenham, predominantemente minerais com carga variável, que sejam, em geral, ácidos e que quando cultivados, devam receber calagem e adubação, supõem-se que neles ocorra adsorção preferencial de cálcio, em relação ao potássio a medida em que o pH aumenta. Devido à falta de informações a este respeito e sobre a influência em seus equilíbrios catiônicos, o presente trabalho tem como objetivos verificar o seguinte:

- A influência do pH na densidade de carga superficial dos solos;

- As variações na constante de Gapon e razão de potássio trocável em função da densidade de carga superficial;

- A relação entre a constante de Gapon dos solos e a razão entre o potássio e cálcio mais magnésio lixiviados.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Densidade de carga superficial

O solo pode ser considerado como constituído por três fases distintas: a fase gasosa, a fase sólida e a fase líquida. A fração ativa dos solos, geralmente é formada por componentes orgânicos e inorgânicos; a líquida, pela solução do solo. Entre estas duas fases ocorre o processo de troca iônica ou especificamente, no caso de cátions, troca catiônica. Esta troca é um processo reversível, através do qual as partículas sólidas do solo adsorvem cátions da fase aquosa, liberando ao mesmo tempo quantidades equivalentes de outros cátions, estabelecendo assim, um equilíbrio entre as duas fases (FASSBENDER, 1980). Segundo WIKLANDER (1964) a troca iônica se deve a existência de cargas elétricas nas superfícies das argilas e da matéria orgânica.

As cargas elétricas em colóides são classificadas como de natureza negativa e positiva, sendo as negativas responsáveis pela troca catiônica. Elas podem ter caráter permanente, quando resultam da substituição isomórfica ocorrida nos minerais de argila, e variáveis ou dependente do pH quando originadas pelo caráter anfótero de alguns grupos funcionais localizados na superfície de moléculas da matéria orgânica e as vezes nos óxidos e minerais de argila (FASSBENDER, 1980). A quantidade de carga por unidade de superfície, determinada através dos valores da superfície específica das partículas e da capacidade de troca catiônica (CTC), é conhecida por densidade de carga superficial e geralmente expressa em miliequivalente por centímetro quadrado (meq/cm^2).

Conforme WIKLANDER (1964), por causa da forma irregular das partículas de argila e a distribuição desuniforme das cargas sobre elas, a densidade de carga varia não somente com a espécie do mineral, mas também na mesma partícula de argila, sendo maior em suas bordas e cavidades do que nas superfícies planas. Nos solos em geral, a densidade de carga varia com a natureza dos colóides e com o pH. As vezes, pode ser subestimada devido a presença de partículas no solo que contribuem para a superfície específica mas não para a CTC (PRATT *et alii*, 1962).

Vários autores têm encontrado estreita correlação entre CTC e superfície específica, tendo em vista os coeficientes de correlação de 0,985 (MORTLAND, 1954), 0,970 (RAIJ, 1969) e 0,978 (GRÖHMANN, 1977). Segundo FASSBENDER (1980), a CTC varia entre os horizontes do solo em função do conteúdo que apresentam de argila e matéria orgânica, tendo esta elevada superfície específica (560 a 800 m²/g). Eliminando-se a matéria orgânica de alguns solos com horizonte B textural e B latossólico, GRÖHMANN (1977), constatou uma redução de seus valores de CTC e observou também, que para uma mesma superfície específica, a CTC é maior para solos com horizonte B textural devido a natureza de sua fração argila.

Os colóides dos solos da região tropical úmida do Brasil, Alfissóis, Ultissóis e Oxissóis são constituídos por caulinita, matéria orgânica, óxidos de ferro e alumínio e materiais amorfos (RAIJ, 1973) que apresentam cargas elétricas superficiais variáveis (RAIJ e PEECH, 1972; VASCONCELLOS, 1976).

As cargas variáveis podem ser descritas pela equação de Gouy-Chapman, que, simplificada por UEHARA e GILLMAN (1980), tem a seguinte forma:

$$\sigma_v = \left(\frac{2 n \epsilon k T}{\pi} \right)^{1/2} \operatorname{sen} h 1,15z (pH_o - pH)$$

onde:

σ_v = carga superficial variável em esu/cm²;

η = concentração do eletrólito em número de íons/cm³;

ϵ = constante dielétrica do solvente;

k = constante de Boltzman em ergs/íons grau;

T = temperatura absoluta;

z = valência do contra-íon;

pH_0 = pH do meio quando o potencial da superfície é zero;

pH = pH atual do meio.

Segundo a equação, a densidade de carga superficial varia em função do pH atual do meio, da concentração de eletrólito e da valência do contra-íon. O pH atual do meio, quando acima do pH_0 , indica que a natureza da carga superficial das partículas do solo é negativa e que, quanto mais elevado o pH do meio, maior será a magnitude da carga negativa. Por essa razão, a incorporação de $Ca(OH)_2$, o qual eleva o pH do meio, aumenta a capacidade de troca de cátions do solo.

O aumento da capacidade de troca catiônica dos solos, pode ser conseguido também, pela adsorção de ânions (VARBANOVA e BACHE, 1975; PRATT, 1961; ROJAS e ADAMS, 1980) e principalmente fosfato (COLEMAN e MEHLICH, 1948; MEKARU e UEHARA, 1972; SCHALSCHA et alii, 1972, 1974; GILLMAN e FOX, 1980). O íon $H_2PO_4^-$ reage com as hidroxilas (OH) das superfícies dos

minerais, por exemplo dos óxidos de Fe e Al, produzindo água e HPO_4^{-2} , que fica adsorvido contribuindo assim, para o aumento do número de cargas negativas das superfícies. Conforme GALLINDO e BINGHAM (1977), alguns solos de origem vulcânica tiveram suas cargas negativas aumentadas, em média, de 0,8 meq/mmol de P adsorvido quando receberam doses crescentes de fosfato (0,0053 M; 0,0212 M e 0,0400 M de NaH_2PO_4).

2.2. Equilíbrio de troca catiônica entre potássio e cálcio

O equilíbrio de troca entre dois cátions diferentes pode ser descrito pela seguinte equação de ação das massas:

onde, A e B representam os reagentes e C e D os produtos. Para um par de cátion como K e Ca, do complexo de troca catiônico (R), tem-se:

sendo a equação de equilíbrio:

$$\frac{(\text{K}^+)_{\text{i}}}{\sqrt{(\text{Ca}^{2+})_{\text{i}}}} = k \frac{(\text{K}^+)_{\text{e}}}{\sqrt{(\text{Ca}^{2+})_{\text{e}}}}$$

onde, (K) e (Ca) representam as atividades iônicas na solução interna (i) ou externa (e) em mol/l e k é a constante de equilíbrio (FASSBENDER, 1980).

Devido a dificuldade em se determinar a atividade iônica na fase interna do equilíbrio catiônico, Gapon su põs que esta atividade fosse igual o teor de cátions trocáveis.

Assim, para a troca entre K-Ca, tem-se a seguinte equação:

$$\text{RCa}_{1/2} + \text{K}^+ \rightleftharpoons \text{RK} + \frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$$

$$\frac{[\text{RK}]}{[\text{RCa}_{1/2}]} = K_{\text{GK/Ca}} \frac{[\text{K}^+]}{[\text{Ca}^{2+}]^{1/2}}$$

sendo,

$K_{\text{GK/Ca}}$ = constante de Gapon ou coeficiente de seletividade
(mmol/l)^{-1/2}

$\text{RK}, \text{RCa}^{2+}$ = K^+ e Ca^{2+} adsorvidos ou trocáveis, meq/100 g

$\text{K}^+, \text{Ca}^{2+}$ = K^+ e Ca^{2+} em solução, mmol/l.

A equação de Gapon tem sido muito usada no estudo de solos com problemas de salinidade (ELSEEWI *et alii*, 1977; KINJO, 1980), porém é também empregada no estudo da adsorção preferencial de cátions por determinados minerais de argila e matéria orgânica. A seletividade catiônica nos minerais de ar gila é controlada tanto pela configuração estrutural e densidau

de de carga do mineral, quanto pelas propriedades dos cátions, como, valência, tamanho e hidratação (DOLCATER *et alii*, 1968).

De acordo com Schuffelen (1971) citado por MENGEL e KIRKBY (1982), as três posições de adsorção de potássio na ilita, planar, externa e interna, apresentam diferentes coeficientes de seletividade, sendo 2,21; 102 e infinito (mmol/l)^{-1/2}, respectivamente. A grande preferência por potássio na posição interna da ilita explica porque os íons Na e Ca não conseguem remove-lo de tal posição (BOLT *et alii*, 1963). Segundo Rich (1968) citado por CARSON e DIXON (1972), a ilita adsorve potássio mais fortemente que a vermiculita e esta mais que a montmorilonita, embora tenha sido constatado que, em determinadas condições, algumas montmorilonitas, não adsorvam potássio seletivamente.

Em solos orgânicos têm sido constatado maior preferência pelo cálcio em relação ao magnésio (SALMON, 1964; HUNSAKER e PRATT, 1971) comportamento este, idêntico ao de alguns solos calcários, porém ricos em matéria orgânica (GHEVI e VAN BLADEL, 1976). A retenção desses cátions, segundo BECKETT (1965), é devido à adsorção específica e que na maioria dos solos, o número de sítios com afinidade específica para o cálcio é maior que para o magnésio. Baseado na teoria de adsorção, a preferência dos solos pelo cálcio pode estar relaciona-

da ao fato deste cátion apresentar menos água de hidratação do que o magnésio, o que o faz ser mais fortemente adsorvido pelos solos (FASSBENDER, 1980).

A preferência pelo cálcio em relação ao magnésio, também tem sido observado ser maior em solos contendo materiais amorfos ou caulinita e óxidos de Fe e Al, do que naqueles contendo montmorilonita (HUNSAKER e PRATT, 1971).

Nos equilíbrios heterovalentes os cátions divalentes são adsorvidos preferencialmente, enquanto que, nos equilíbrios homovalentes o cálcio e o potássio são preferidos em relação ao magnésio e ao sódio, respectivamente (JENSEN e BABCOCK, 1973; GALINDO e BINGHAM, 1977).

A constante de Gapon é uma derivação empírica, que apesar de funcionar satisfatoriamente na prática para avaliar a qualidade da água de irrigação, segundo SPOSITO e MATTIGOD (1977), deve ser usada com certas restrições para descrever os processos de troca catiônica. Isto porque, esses autores estudando o equilíbrio entre Na-Ca observaram que a relação entre a razão de sódio trocável (RST) e razão de adsorção de sódio (RAS), obtida teoricamente, era indistinguível da relação empírica, apenas quando a RAS fosse igual ou menor que 40.

Para explicar certos fenômenos que ocorrem à superfície dos colóides que apresentam cargas elétricas, tem sido usada a equação da dupla camada que foi derivada por ERIKSSON (1952), a partir da equação diferencial de Poisson - Boltzman e simplificada por BOLT (1955). Aquela equação expressa a fração da carga elétrica que é neutralizada por íon monovalente, em função das concentrações de íons mono e divalentes da solução. É apresentada da seguinte maneira:

$$\Gamma_1/\Gamma = \frac{r}{r + \sqrt{\beta}} \operatorname{sen} h^{-1} \frac{\Gamma \sqrt{\beta}}{r + 4 V_c \sqrt{c_2}}$$

onde:

Γ = densidade de carga de uma superfície trocadora em meq/cm²;

Γ_1/Γ = fração da carga superficial neutralizada por um cátion monovalente;

r = "razão reduzida" ou $C_1/(C_2)^{1/2}$, (mol/l)^{1/2}, onde C_1 e C_2 são concentrações molares dos cátions mono e divalente, respectivamente;

β = $1,06 \times 10^{15}$ cm mol/meq² à 25°C.

V_c = 1,0.

Uma vantagem da equação da dupla camada em relação às equações de Kerr e Vanselow, que requerem coeficientes empíricos, é que ela permite o cálculo da distribuição iônica através de parâmetros, tais como CTC, superfície es-

pecífica e concentração de solutos da concentração (BOHN *et alii*, 1979).

A equação da dupla camada, segundo vários autores, descreve adequadamente o equilíbrio de troca catiônica, quando os valores de densidade de carga superficial são corrigidos por um fator. BOLT (1955) encontrou um fator 1,2 para o equilíbrio Na-Ca em ilita; BOWER (1959) um fator de 1,4 para o mesmo par de cátions em quatro solos e duas argilas e KINJO (1980) da mesma maneira, encontrou para os solos Podzólico Vermelho Amarelo variação Laras e Piracicaba, Latossol Roxo, Terra Roxa Estruturada e Latossol Vermelho Escuro-orto, os fatores 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0. O valor dos fatores de correção é influenciado, provavelmente, pela natureza específica das cargas elétricas negativas e pelos valores subestimados de densidade de carga superficial dos solos, por causa de materiais que contribuem para a superfície específica destes e não para a capacidade de troca catiônica (PRATT *et alii*, 1962).

O efeito do pH no equilíbrio de troca catiônica entre sódio e cálcio foi analisada por PRATT *et alii* (1962) através da equação da dupla camada. Os autores observaram que, em solos orgânicos e com argila amorfa, a mudança da relação Na/Ca da fase adsorvida ocorreu em função do pH da solução de equilíbrio e que o efeito do pH estava relacionado à variação da densidade de carga superficial do solo. A refe

rida relação diminuiu com a elevação da densidade de carga superficial, mostrando que a adsorção preferencial do cálcio, em relação ao sódio, aumentou com a densidade de carga. O mesmo fenômeno foi observado por GALINDO e BINGHAM (1977) em solos de cinza vulcânica e por KINJO (1980), em solos da região tropical úmida.

Também em solos de origem vulcânica, foi observado uma diminuição na relação K/Ca da fase adsorvida; à medida em que o pH, CTC e densidade de carga dos solos aumentaram, comprovando a adsorção preferencial do cálcio em relação ao potássio (SCHALSCHA *et alii*, 1975).

De modo geral, o aumento da densidade de carga superficial favorece a adsorção de cátions divalentes sobre os monovalentes (BOLT, 1955).

2.3. Lixiviação de cátions

O movimento descendente da água livre em um perfil, causando perda de sais solúveis, é conhecido como processo de lixiviação. Este processo pode exaurir os solos de certos nutrientes, sendo que a perda destes é determinada pela sua interação com o solo e por fatores climáticos (BRADY, 1979). Em regiões onde é elevada a percolação da água, o potencial de lixiviação é igualmente elevado. Nos solos tropi-

cais da África Ocidental, as perdas são proporcionais à quantidade anual de chuva. Na Colômbia, em solos Andepts, sob elevada precipitação, foram detectados elevadas perdas de nitrato, cálcio e magnésio (Sanches, 1976, citado por *ESPINOZA e REIS, 1982*). Aumento na lixiviação de fósforo, potássio, cálcio e magnésio, também foi observado estar de acordo com o aumento do volume de água percolado (*HAVERAEN, 1978; ZAWARTKA, 1978; ESPINOZA e REIS, 1982*).

As propriedades do solo influenciam a perda de nutrientes. De modo geral, solos arenosos possibilitam maiores perdas de nutrientes do que as argilas, não só por apresentarem maior percolação como também pela sua menor capacidade de adsorção de nutrientes. Segundo *MORAIS et alii (1976)*, as cargas elétricas dos solos são responsáveis pelas propriedades de troca iônica, que, por sua vez, determinam a movimentação dos nutrientes dentro do perfil do solo. *RAIJ e CAMARGO (1974)*, esclarecem que a lixiviação de cátions é decorrência, em parte, de alguns ânions não serem retidos pelos solos. Assim, no caso da aplicação de KCl por exemplo, deve haver lixiviação de cátions que acompanham o ânion cloreto em seu movimento através do solo.

Vários trabalhos estudando o efeito dos ânions sobre a adsorção de potássio pelos solos têm constatado que

o ânion acompanhante do elemento influi na sua perda e que esta aumenta na seguinte ordem KH_2PO_4 ou $\text{K}_3\text{PO}_4 < \text{K}_2\text{SO}_4 < \text{KCl}$ (AYRES e HAGIHARA, 1953; WANN e UEHARA, 1978; DEFELI PO e BRAGA, 1983).

A aplicação do íon fosfato no solo e sua adsorção pelos colóides aumenta a capacidade de troca catiônica do solo. Baseado nisto foi observado que a lixiviação de KCl poderia ser reduzida pela aplicação no solo de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (AYRES e HAGIHARA, 1953) e que a medida em que se elevava o nível de fósforo colocado no solo, as perdas de potássio diminuíam (WANN e UEHARA, 1978).

Sistemas com elevada densidade de carga e, portanto, grande capacidade de troca, como as montmorilonitas, retêm em forma preferencial os íons divalentes. Assim, tem-se observado que ao diminuir a capacidade de troca catiônica de diferentes minerais, diminui também a relação dos íons Ca/K retidos (BORNEMISZA, 1982). Já os solos das regiões tropicais ricos em minerais de argila do tipo caulinita (1:1), apresentam excessiva perda de potássio pelo fato destes minerais não adsorverem potássio seletivamente (MENGEL e KIRKBY, 1982).

A lixiviação de cátions, particularmente do potássio, é influenciada pela capacidade de troca catiônica a qual está relacionada com o pH do solo e com os teores de cál

cio e magnésio (RAIJ e CAMARGO, 1974). SOUZA *et alii* (1979), indicaram que, sendo a capacidade de troca catiônica efetiva, e as cargas negativas dos solos cerrados, baixas, é de se esperar que haja perdas de potássio por lixiviação caso não se faça um manejo adequado da adubação potássica. A diminuição do pH dos solos causa uma redução da razão entre cátions divalentes e monovalentes adsorvidos (Ca/k). Isto concorda com as deficiências de cálcio observadas nos Oxissóis do Brasil Central (Soares *et alii* 1975, citados por BORNEMISZA, 1982).

A respeito da influência da calagem sobre a lixiviação de potássio em solos tropicais, é comum encontrar citações a respeito de que os solos corrigidos com calcário retêm mais potássio do que solos ácidos, ou seja, diminui a lixiviação do elemento para os horizontes mais profundos (KAMPATH e FOY, 1973; WIKLANDER, 1960). Segundo YORK *et alii* (1953) isto ocorre devido ao fenômeno da fixação do potássio ou então, porque o elemento troca melhor com o cálcio do que com o hidrogênio adsorvido aos colóides minerais (MOHR, 1960).

Em cinco solos do Estado de São Paulo, foi constatado que a perda de potássio está inversamente relacionada com os teores trocáveis de cálcio e magnésio (RAIJ e CAMARGO, 1974). Em Oxissóis e Ultissóis do sul do Brasil e em solos do Triângulo Mineiro, também foi observado a diminuição da quantidade

de potássio na solução do solo devido o emprego de calagem (GOEDERT *et alii*, 1975; DEFELIPO e BRAGA, 1983). De acordo com QUAGGIO *et alii* (1982), a redução das perdas de potássio devido a calagem em um Latossolo Roxo distrófico, está associada com o aumento da retenção de bases provocada pela liberação de cargas negativas dependentes do pH.

BRAUNER e GARCEZ (1982) analisando o efeito de doses crescentes de CaCO_3 em solos do Rio Grande do Sul, Planossolo, Podzólico Vermelho Amarelo e Brunizem constataram que nos dois primeiros solos houve diminuição na lixiviação de potássio para doses até 2,16 e 7 meq $\text{CaCO}_3/100$ g, respectivamente. Porém, no Brunizem, à medida que as doses de CaCO_3 foram aumentadas, as perdas de potássio também aumentaram, concordando com o que ocorreu em solos da Nova Zelândia (EDMEADES, 1982). Esta mesma observação foi feita por muitos outros autores supondo, inclusive, que o cálcio e magnésio aceleram o processo de lixiviação de potássio (HOSSNER e DOLL, 1970). Conforme BITTENCOURT e SAKAI (1975), algumas vezes a adição de calcário pode provocar uma mobilização do potássio, mesmo de formas não trocáveis, o qual passa a ser lixiviado com maior facilidade. Segundo REEVE e SUMNER (1972), a calagem causa perda de potássio só enquanto estiver ocorrendo a saturação do solo com cálcio sem aumento da capacidade de troca catiônica dependente de pH.

Ao contrário do que foi comentado, HAVERAEN (1978); RITCHEY *et alii* (1981) e ROSOLEM e MACHADO (1984), observaram em seus trabalhos que a calagem não teve nenhum efeito sobre a lixiviação de potássio.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Para que fosse alcançado os objetivos propostos estudou-se o equilíbrio de troca catiônica entre potássio e cálcio e a lixiviação destes em relação a densidade de carga elétrica superficial.

3.1. Solos

Os solos utilizados no presente trabalho ocorrem no Município de Piracicaba, Estado de São Paulo. Segundo as classificações da Comissão de Solos do CNPEA (BRASIL, 1960) e do sistema americano de classificação (E.U.A., 1975), foram classificados como Podzólico Vermelho Amarelo-variação Laras (Ustoxic Dystropept), Podzólico Vermelho Amarelo-variação Piracicaba (Aquic Dystropept), Latossol Vermelho Escuro-orto (Typic Haplorthox), Latossol Roxo (Typic Haplustox) e Terra Roxa Estruturada (Oxic Rhodustalf). A composição mineralógica da fra

ção argila está apresentada na Tabela 1 e as características físicas e químicas dos solos nas Tabelas 2, 3 e 4.

As amostras de terra foram coletadas dos horizontes Ap e B2 de cada solo, secas ao ar, destorroadas e em seguida passadas por uma peneira com malha de 2 mm.

3.2. Equilíbrio de troca catiônica entre potássio e cálcio

3.2.1. Solução de tratamento

Para analisar o comportamento do potássio nos solos em função de diferentes níveis de Razão de Adsorção de Potássio (RAP) e pH foram preparadas soluções de tratamento contendo potássio e cálcio em diferentes proporções. Estas soluções deveriam apresentar os seguintes valores de RAP: 0,2; 0,4; 2,0 e 4,0. Cada um deles foi combinado com os seguintes níveis de pH: 4,0; 5,0 e 6,0. As soluções de tratamento foram preparadas mantendo-se a concentração de cálcio constante (5 mmoles/l) e a de potássio, variável (0,45; 0,9; 4,5 e 9,0 mmoles/l), tendo o seu pH sido ajustado com hidróxido de potássio, ou ácido clorídrico 0,1 N. Após o ajuste, foram determinadas as concentrações de potássio e de cálcio das soluções de tratamento e seus valores de RAP, os quais variaram de 0,22 a 4,64, como mostram as Tabelas de número 5 ao 14.

Tabela 1 - Composição mineralógica da fração argila isenta de óxidos de ferro livres dos solos estudados.

Horizonte	Caulinita	Gibbsita	Mica	%		Material amorfo
				Vermiculita	Montmorilonita	
<u>PVA - variação Laras</u>						
Ap B2	46	5	7	11	14	9
	35	4	15	12	22	10
<u>PVA - variação Piracicaba</u>						
Ap B2	45	0	25	9	6	10
	43	0	27	10	7	12
<u>LVE - orto</u>						
Ap B2	87	7	2	4	-	1
	82	7	2	4	-	6
<u>Latossol Roxo</u>						
Ap B2	45	13	1	3	0	33
	51	10	1	16	0	23
<u>Terra Roxa Estruturada</u>						
Ap B2	58	2	2	0	0	27
	57	1	2	11	0	23

Tabela 2 - Composição granulométrica e superfície específica dos solos estudados.

Horizonte	Areia	Silte %	Argila	Superfície específica m^2/g
<u>PVA-variação Laras</u>				
Ap	83,0	6,0	11,0	23,877
B2	72,0	9,0	19,0	45,323
<u>PVA-variação Piracicaba</u>				
Ap	50,0	18,0	32,0	84,153
B2	20,0	24,0	56,0	133,073
<u>LVE-orto</u>				
Ap	26,0	6,0	68,0	65,432
B2	7,0	5,0	88,0	87,255
<u>Latosol Roxo</u>				
Ap	23,0	18,0	59,0	72,356
B2	12,8	16,0	71,2	63,838
<u>Terra Roxa Estruturada</u>				
Ap	31,0	20,0	49,0	76,860
B2	17,0	10,0	73,0	82,907

Obs.: As análises granulométricas foram feitas pelo método de Bouyoucos (1951).

As determinações de superfície específica foram feitas pelo método de CIHACEK e BREMNER (1979).

Tabela 3 - Teores de carbono orgânico e de óxidos de ferro livres, valores de pH e capacidade de troca catiônica (CTC).

Horizonte	C %	Fe ₂ O ₃ %	pH (1:1)		CTC, meq/100 g	pH 7,0
			H ₂ O	KCl 1 N		
<u>PVA - variação Laras</u>						
Ap B2	0,64	0,36	4,7	3,5	3,50	5,72
	0,36	0,63	4,6	3,6	5,72	6,95
<u>PVA - variação Piracicaba</u>						
Ap B2	2,05	5,04	5,8	4,8	10,82	14,22
	0,83	8,32	6,5	5,3	11,07	13,82
<u>LVE - orto</u>						
Ap B2	2,87	7,39	5,2	4,1	5,25	11,57
	1,19	8,77	5,0	3,9	3,79	8,91
<u>Latossol Roxo</u>						
Ap B2	1,75	14,56	5,8	4,8	7,89	13,38
	0,32	16,10	5,7	5,3	0,30	4,20
<u>Terra Roxa Estruturada</u>						
Ap B2	2,25	9,56	6,1	5,1	6,87	11,44
	0,78	12,29	6,6	5,6	5,23	8,44

Obs.: Os métodos de determinação foram os seguintes:
 C orgânico pelo método de WALKLEY e BLACK (1934); Fe₂O₃ pelo método de ditionito-citrato-bicarbonato (JACKSON, 1958).⁺³
 CTC efetiva = soma das bases mais Al^f + Al⁺³.
 CTC ao pH 7,0 = soma das bases mais (H^f + Al⁺³).

Tabela 4 - Cátions trocáveis e acidez potencial (H^+ + Al^{3+}) dos solos estudados.

Horizonte	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺ *	Al ³⁺	(H + Al ³⁺)
	meq/100 g TFSE					
	<u>PVA - variação Laras</u>					
Ap	0,94	0,86	0,19	0,05	1,46	3,68
B2	0,47	0,59	0,09	0,04	4,53	5,76
	<u>PVA - variação Piracicaba</u>					
Ap	7,33	3,16	0,20	0,08	0,05	3,45
B2	8,42	2,48	0,08	0,08	0,01	2,76
	<u>LVE - orto</u>					
Ap	2,43	1,71	0,81	0,05	0,25	6,52
B2	2,25	0,64	0,29	0,05	0,56	5,68
	<u>Latossol Roxo</u>					
Ap	5,22	1,77	0,83	0,04	0,03	5,52
B2	0,12	0,12	0,02	0,03	0,01	3,91
	<u>Terra Roxa Estruturada</u>					
Ap	5,46	1,11	0,20	0,07	0,03	4,60
B2	4,13	0,95	0,07	0,07	0,01	3,22

Obs.: As determinações foram feitas segundo os métodos descritos por CATANI e JACIN THO (1974).

* A determinação do sódio foi feita no extrato do potássio.

3.2.2. Equilíbrio de troca

Primeiramente pesaram-se os tubos de centrífuga de 50 ml para obtenção de suas taras; em seguida 4 gramas de terra fina seca ao ar e 40 ml da solução de tratamento foram colocados num tubo já pesado. Após agitação por 15 minutos em agitador horizontal, foi verificado o pH da suspensão sendo este ajustado ao valor desejado, quando necessário, adicionando solução de hidróxido de potássio e/ou ácido clorídrico a 0,1 N. Constatado o ajuste do pH da suspensão, esta foi centrifugada, descartando-se, depois, a solução sobrenadante. Esta operação foi repetida cinco vezes, uma vez observado por VASCONCELLOS (1976), ser o bastante para que as concentrações dos cátions na solução de equilíbrio fossem idênticas às das soluções usadas como tratamento. Na quinta lavagem da terra com a solução de tratamento, o pH da suspensão foi medido e considerado como pH de equilíbrio. Após eliminação da solução sobrenadante, o tubo de centrífuga foi pesado a fim de se obter o peso da solução que permaneceu no tubo juntamente com a massa de terra. O volume desta solução foi calculada considerando a densidade da solução como 1 g/cm^3 .

3.2.3. Extração de potássio e cálcio trocáveis

A extração do potássio e cálcio foi feita no mesmo tubo, com 40 ml de ácido nítrico a 0,05 N. Após agita-

ção por 15 minutos e centrifugação, uma alíquota de 30 ml de extrato foi transferida para frasco de 100 ml e neutralizada com hidróxido de amônia (1 + 3). A neutralidade foi indicada pelo Vermelho de Metila 0,1 %. A solução foi fervida por cinco minutos, esfriada e transferida para balão volumétrico de 50 ml, completando-se o volume com água destilada.

3.2.4. Determinação de potássio e cálcio

O potássio foi determinado por fotometria de chama sendo o fotômetro de chama aferido com água destilada a zero e solução padrão de potássio a 0,0005 M a 100. As determinações de cálcio foram feitas pelo método da quelatometria utilizando-se EDTA 0,01 M.

As quantidades desses cátions, retidos na terra na forma de trocável, foram calculadas pela diferença entre as quantidades encontradas no extrato e aquelas encontradas na solução que permaneceu junto à massa de terra, que foram estimadas através do volume dessa solução e da concentração da solução de tratamento.

3.2.5. Cálculos

A soma do potássio e cálcio retidos na amostra de terra foi considerada como sendo sua capacidade de troca de cátions efetiva.

A Razão de Potássio Trocável (RPT) de acordo com a equação de Gapon, foi calculada a partir das quantidades de potássio e cálcio trocáveis, expressas em meq/100 g TFSE.

A constante de Gapon (K_G) que representa o coeficiente de seletividade de potássio na troca K-Ca, foi determinado pela equação:

$$K_{GK-Ca} = \frac{K \text{ adsorvido}}{Ca \text{ adsorvido}} \div \frac{K \text{ em solução}}{(Ca \text{ em solução})^{1/2}}$$

sendo os cátions adsorvidos dados em meq/100 g TFSE e os em solução em mmol/l.

A densidade de carga superficial (meq/cm^2) foi calculada a partir dos valores da capacidade de troca catiônica (meq/100 g) e da superfície específica (m^2/g) de cada amostra de terra.

3.3. Lixiviação de potássio e cálcio mais magnésio

3.3.1. Preparo das amostras de terra

As amostras de terra utilizadas foram dos horizontes Ap e B2 do Latossol Vermelho Escuro-orto e do horizonte Ap do Podzólico Vermelho Amarelo-variação Piracicaba. Estas

foram escolhidas por apresentarem valores distintos de densidade de carga superficial e valores de pH tais, que com a incorporação de hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 , fosse possível uma elevação significativa dos mesmos e, conseqüentemente, da densidade de carga superficial.

As amostras de terra do Latossol Vermelho Escuro-orto, horizontes Ap e B2 e Podzólico Vermelho Amarelo-variação Piracicaba, horizonte Ap, foram incubados com Ca(OH)_2 durante 8 dias, tempo suficiente para elevar seus pH à 6,5; 6,5 e 7,5, respectivamente.

A lixiviação do potássio e cálcio mais magnésio foi analisada tanto nas amostras de terra que não receberam Ca(OH)_2 como naquelas que receberam, portanto, foram montadas ao todo, seis colunas de terra.

3.3.2. Preparo da coluna de terra

O estudo da lixiviação de potássio e cálcio mais magnésio foi conduzido em tubo de percolação de 2,6 cm de diâmetro.

Na base do tubo de percolação, para impedir a perda de terra e facilitar a percolação, foram colocados em sequência, uma tela de nylon, duas telas de bidin, uma camada de

de areia com espessura em torno de 0,5 cm e mais duas telas de bidin sobre a areia. Em seguida, 100 g de terra fina seca ao ar, passadas em peneiras de 1 mm, foram acondicionados lentamente, com a ajuda de um funil de haste longa, de modo a se conseguir a menor variação de sua densidade, ou seja, evitar a separação das partículas da terra por tamanho.

Depois de pronta, a coluna de terra foi saturada com água destilada com a finalidade de expulsar os gases, sendo umedecida a partir da base.

Constatada a saturação total da terra, o tubo de percolação foi preso a um suporte no qual também se encontrava um frasco de Mariotte com capacidade de 1000 ml. Este dispositivo de pressão constante foi conectado, através de tubo de látex, à superfície da coluna de tal maneira a manter uma carga hidráulica constante, de 3 cm de altura, sobre a terra (Figura 1).

3.3.3. Procedimento

No início do processo de lixiviação, foi deixado passar através da terra apenas água destilada com intuito de retirar os cátions solúveis do solo. A partir do momento em que se obteve concentrações constantes de potássio e cálcio

Figura.1 - Esquema e fotografia do arranjo experimental utilizado para o estudo de lixiviação.

mais magnésio na solução percolada, o fornecimento de água à coluna de terra foi interrompida.

Retirou-se a água da superfície da terra e colocou-se o pulso, isto é, dois mililitros de cloreto de potássio 0,15 N (0,3 meq K^+ /100 g). Em seguida continuou-se com o fornecimento de água destilada pela superfície do solo.

A solução percolada foi coletada automaticamente através de um coletor de amostras da Toyo Seisakusho Co. Ltd., modelo SF160 (Figura 1), permitindo assim a obtenção de amostras de mesmo volume em intervalos de tempo praticamente constantes.

Nestas amostras foram determinados o potássio por fotometria de chama e cálcio mais magnésio por quelatometria, utilizando o EDTA.

A coleta das amostras foi interrompida quando a concentração dos elementos nestas se tornou praticamente constantes.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Densidade de carga superficial

A variação da densidade de carga superficial em função do pH para uma RAP igual a 4,0, nos horizontes Ap e B2 dos solos estudados, é apresentada na Figura 2.

Segundo a equação de Gouy-Chapman (UEHARA e GILMAN, 1980) os valores de densidade de carga aumentaram com o pH, com exceção do horizonte B2 do LR, a pH 6,0. Este teve sua densidade de carga superficial diminuída, o que não foi possível explicar com base na literatura consultada.

As densidades de carga variaram de $0,18 \times 10^{-7}$ a $0,85 \times 10^{-7}$; $0,24 \times 10^{-7}$ a $1,06 \times 10^{-7}$ e de $0,23 \times 10^{-7}$ a $1,17 \times 10^{-7}$ meq/cm², nas faixas de pH 4,0; 5,0 e 6,0 respectivamente. Estas variações, numa mesma faixa de pH, ocorrem tanto pelo fato dos solos possuírem diferentes teores e natureza de matéria orgânica.

Figura 2 - Variação da densidade de carga superficial (r) em função do pH dos horizontes Ap e B2. Os números dentro do gráfico indicam o valor do pH.

nica e de fração argila (Tabelas 2 e 3), assim como, diferentes composições mineralógicas desta fração (Tabela 1).

Em todos os solos, os valores de densidade de carga foram sempre maiores nos horizontes Ap. Isto deve estar relacionado a maior quantidade de matéria orgânica existente nestes horizontes, uma vez que seus teores de argila são sempre menores que aqueles dos horizontes B2.

4.2. Equilíbrio de troca

As quantidades de potássio e cálcio adsorvidos, a razão entre estes cátions (RPT) e a densidade de carga superficial em função da razão de adsorção de potássio (RAP) e pH da solução de equilíbrio, para os solos estudados, assim como as constantes de Gapon, são apresentados nas Tabelas 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 e 14.

Considerando no equilíbrio catiônico, potássio trocando cálcio, com o aumento do pH a tendência observada foi da densidade de carga aumentar, causando, conseqüentemente, uma diminuição na constante de Gapon e RPT (Tabelas de 5 a 14). Esse comportamento foi observado por outros autores quando estudaram o equilíbrio Na-Ca (PRATT *et alii*, 1962; GALINDO e BINGHAM, 1977 e KINJO, 1980), uma vez que, a medida em que a densidade de carga superficial dos solos aumenta, os cátions diva -

Tabela 5 - Quantidade de cátions adsorvidos, valores da RPT, densidade de carga superficial (r) e coeficiente de Gapon em relação aos tratamentos do solo.
PVA - variação Laras, horizonte Ap.

Tratamento		Cátions adsorvidos			RPT	$\Gamma \times 10^7$ meq/cm ²	KG _K /Ca
RAP (mmol/l) ^{1/2}	pH equil.	K ⁺ — meq/100 g	Ca ²⁺ TFSE	—			
0,22	3,9	0,06	1,11		0,054	0,49	0,245
0,22	5,0	0,09	1,69		0,053	0,75	0,241
0,22	6,0	0,16	1,99		0,080	0,90	0,364
0,45	4,0	0,10	1,14		0,088	0,52	0,195
0,50	5,0	0,13	1,64		0,079	0,74	0,158
0,55	6,0	0,15	2,40		0,062	1,07	0,113
2,37	4,1	0,28	1,07		0,262	0,57	0,110
2,35	5,0	0,33	1,73		0,191	0,86	0,081
2,39	6,0	0,33	2,05		0,161	1,00	0,067
4,34	4,1	0,42	1,03		0,408	0,45	0,094
4,46	5,0	0,40	1,36		0,294	0,96	0,066
4,44	6,0	0,62	1,55		0,400	1,17	0,090

Tabela 6 - Quantidade de cátions adsorvidos, valores da RPT, densidade de carga superficial (r) e coeficiente de Gapon em relação aos tratamentos do solo.
PVA - variação Laras, horizonte B2.

RAP (mmol/l) ^{1/2}	pH equil.	Cátions adsorvidos		RPT	r x 10 ⁷ meq/cm ²	KG _{K/Ca}
		K ⁺ meq/100 g	Ca ²⁺ TFSE			
0,22	4,0	0,09	1,91	0,047	0,44	0,214
0,22	5,0	0,17	3,73	0,045	0,86	0,204
0,22	6,0	0,34	4,24	0,080	1,01	0,364
0,45	4,1	0,16	1,82	0,088	0,44	0,195
0,50	5,0	0,28	3,46	0,081	0,82	0,162
0,55	6,0	0,30	4,16	0,072	0,98	0,131
2,37	4,1	0,54	1,51	0,358	0,45	0,151
2,35	5,0	0,82	3,54	0,232	0,96	0,099
2,39	6,0	1,03	4,29	0,240	1,17	0,100
4,34	4,0	0,98	1,35	0,726	0,51	0,167
4,46	5,0	1,35	2,95	0,458	0,95	0,103
4,44	6,0	1,55	3,11	0,498	1,03	0,112

Tabela 7 - Quantidade de cátions adsorvidos, valores da RPT, densidade de carga superficial (Γ) e coeficiente de Gapon em relação aos tratamentos do solo.
PVA - variação Piracicaba, horizonte Ap.

Tratamento		Cátions adsorvidos		RPT	$\Gamma \times 10^7$ meq/cm ²	KG _K /Ca
RAP (mmol/l) ^{1/2}	pH equil.	K ⁺	Ca ²⁺ meq/100 g TFSE			
0,22	4,0	0,20	6,93	0,029	0,85	0,132
0,22	5,1	0,25	8,93	0,028	1,09	0,127
0,22	6,0	0,29	9,77	0,030	1,20	0,136
0,45	4,0	0,31	6,51	0,048	0,81	0,107
0,47	5,1	0,41	8,81	0,046	1,10	0,098
0,49	5,9	0,44	10,73	0,041	1,33	0,084
2,37	4,0	1,00	6,50	0,154	0,89	0,065
2,35	5,0	1,16	8,25	0,141	1,12	0,060
2,39	6,0	1,53	9,14	0,167	1,27	0,070
4,34	4,0	1,67	5,48	0,305	0,85	0,070
4,46	5,1	1,87	7,06	0,265	1,06	0,059
4,44	6,0	2,08	7,63	0,273	1,15	0,061

Tabela 8 - Quantidade de cátions adsorvidos, valores da RPT, densidade de carga superficial (Γ) e coeficiente de Gapon em relação aos tratamentos do solo.
PVA - variação Piracicaba, horizonte B2.

Tratamento		Cátions adsorvidos		RPT	$\Gamma \times 10^7$ meq/cm ²	KG _{K/Ca}
RAP (mmol/l) ^{1/2}	pH equil.	K ⁺ meq/100 g	Ca ²⁺ TFSE			
0,22	4,0	0,23	5,78	0,040	0,45	0,182
0,22	5,0	0,30	7,38	0,041	0,58	0,186
0,22	6,0	0,38	8,01	0,047	0,63	0,214
0,45	4,0	0,42	5,46	0,077	0,44	0,171
0,47	5,0	0,53	6,90	0,077	0,56	0,164
0,49	6,0	0,58	8,74	0,066	0,70	0,135
2,37	4,1	1,38	4,95	0,279	0,48	0,118
2,35	5,1	1,75	6,25	0,280	0,60	0,119
2,39	5,9	2,18	7,74	0,282	0,75	0,118
4,34	4,1	2,30	3,86	0,596	0,46	0,137
4,46	5,1	2,50	5,26	0,475	0,58	0,106
4,44	6,0	3,00	5,64	0,532	0,65	0,120

Tabela 9 - Quantidade de cátions adsorvidos, valores da RPT, densidade de carga superficial (Γ) e coeficiente de Gapon em relação aos tratamentos do solo.
LVE - orto, horizonte Ap.

Tratamento		Cátions adsorvidos		RPT	$\Gamma \times 10^7$ meq/cm ²	KG _K /Ca
RAP (mmol/l) ^{1/2}	pH equil	K ⁺ meq/100 g TFSE	Ca ²⁺			
0,22	3,9	0,18	3,24	0,055	0,52	0,250
0,22	5,0	0,27	4,86	0,055	0,78	0,250
0,22	5,9	0,45	5,56	0,081	0,92	0,368
0,45	4,0	0,28	2,73	0,102	0,46	0,227
0,50	5,0	0,37	4,67	0,079	0,77	0,158
0,55	5,9	0,48	5,56	0,086	0,92	0,156
2,37	4,1	0,77	2,66	0,289	0,52	0,122
2,35	5,0	0,87	4,17	0,209	0,77	0,089
2,39	5,9	1,24	5,31	0,233	1,00	0,097
4,34	4,0	1,16	2,33	0,498	0,53	0,115
4,46	4,9	1,46	3,59	0,407	0,77	0,091
4,44	6,0	1,94	4,12	0,471	0,93	0,106

Tabela 10 - Quantidade de cátions adsorvidos, valores da RPT, densidade de carga superficial (r) e coeficiente de Gapon em relação aos tratamentos do solo.
LVE - orto, horizonte B2.

RAP (mmol/l) ^{1/2}	Tratamento pH equil.	Cátions adsorvidos		RPT	r x 10 ⁷ meq/cm ²	KG _K /Ca
		K ⁺ —	Ca ²⁺ TFSE			
0,22	4,1	0,12	1,58	0,076	0,19	0,345
0,22	5,0	0,23	2,73	0,084	0,34	0,382
0,22	5,8	0,40	3,05	0,131	0,40	0,595
0,45	4,0	0,20	1,39	0,144	0,18	0,320
0,50	5,0	0,35	2,78	0,126	0,36	0,252
0,55	5,9	0,40	3,12	0,128	0,40	0,233
2,37	4,0	0,69	1,55	0,445	0,26	0,188
2,35	5,0	0,83	2,58	0,322	0,39	0,137
2,39	5,9	1,22	3,36	0,363	0,52	0,152
4,34	4,0	1,01	1,17	0,863	0,25	0,199
4,46	5,0	1,29	1,78	0,725	0,35	0,162
4,44	6,0	1,61	2,05	0,785	0,42	0,177

Tabela 11 - Quantidade de cátions adsorvidos, valores da RPT, densidade de carga superficial (Γ) e coeficiente de Gapon em relação aos tratamentos do solo.
LR, horizonte Ap.

Tratamento		Cátions adsorvidos		RPT	$\Gamma \times 10^7$ meq/cm ²	KG _K /Ca
RAP (mmol/l) ^{1/2}	pH equil	K ⁺ — meq/100 g	Ca ²⁺ TFSE			
0,22	4,1	0,14	4,80	0,029	0,68	0,132
0,22	5,0	0,18	6,40	0,028	0,91	0,127
0,22	6,0	0,22	7,65	0,029	1,09	0,132
0,46	4,1	0,21	4,18	0,050	0,61	0,109
0,47	5,0	0,28	6,08	0,046	0,88	0,098
0,49	6,0	0,33	9,26	0,036	1,32	0,073
2,39	4,1	0,58	4,11	0,141	0,65	0,059
2,26	4,9	0,75	6,41	0,117	0,99	0,052
2,13	5,9	0,91	7,12	0,128	1,11	0,060
4,32	4,1	0,96	4,08	0,235	0,70	0,054
4,50	5,0	0,98	5,28	0,186	0,87	0,041
4,64	6,0	1,23	6,56	0,187	1,08	0,040

Tabela 12 - Quantidade de cátions adsorvidos, valores da RPT, densidade de carga superficial (r) e coeficiente de Gapon em relação aos tratamentos do solo.
LR, horizonte B2.

Tratamento		Cátions adsorvidos		RPT	r x 10 ⁷ meq/cm ²	KG _K /Ca
RAP (mmol/l) ^{1/2}	pH equil	K ⁺ meq/100 g	Ca ²⁺ TFSE			
0,22	4,0	0,05	0,74	0,067	0,12	0,304
0,22	5,0	0,09	1,39	0,065	0,23	0,295
0,22	6,0	0,16	1,39	0,115	0,24	0,523
0,46	4,0	0,09	0,74	0,122	0,13	0,265
0,47	5,0	0,15	2,02	0,074	0,34	0,157
0,49	5,8	0,17	1,69	0,100	0,29	0,204
2,39	4,0	0,20	0,60	0,333	0,12	0,139
2,26	4,9	0,37	1,48	0,250	0,29	0,111
2,13	5,9	0,47	1,17	0,402	0,26	0,189
4,32	4,0	0,58	0,57	1,017	0,18	0,235
4,50	5,0	0,66	0,89	0,741	0,24	0,165
4,64	6,1	0,77	0,73	1,055	0,23	0,227

Tabela.13 - Quantidade de cátions adsorvidos, valores da RPT, densidade de carga superficial (Γ) e coeficiente de Gapon em relação aos tratamentos do solo.
TRE, horizonte Ap.

Tratamento		Cátions adsorvidos		RPT	$\Gamma \times 10^7$ meq/cm ²	KG _K /Ca
RAP (mmol/l) ^{1/2}	pH equil	K ⁺ — meq/100 g TFSE —	Ca ²⁺			
0,22	4,1	0,14	4,72	0,030	0,63	0,136
0,22	5,0	0,19	6,50	0,029	0,87	0,132
0,22	6,0	0,27	7,56	0,036	1,02	0,164
0,46	4,1	0,25	4,15	0,060	0,57	0,130
0,47	5,0	0,31	6,15	0,050	0,84	0,106
0,49	5,8	0,34	8,25	0,041	1,12	0,084
2,39	4,0	0,73	4,08	0,179	0,63	0,075
2,26	5,0	0,83	6,00	0,138	0,89	0,061
2,13	6,0	1,01	5,68	0,178	0,87	0,083
4,32	4,0	1,19	3,84	0,310	0,65	0,072
4,50	5,1	1,22	4,70	0,259	0,77	0,057
4,64	6,0	1,53	5,58	0,274	0,92	0,059

Tabela 14 - Quantidade de cátions adsorvidos, valores da RPT, densidade de carga superficial (Γ) e coeficiente de Gapon em relação aos tratamentos do solo.
TRE, horizonte B2.

Tratamento		Cátions adsorvidos			RPT	$\Gamma \times 10^7$ meq/cm ²	KG _K /Ca
RAP (mmol/l) ^{1/2}	pH equil	K ⁺ — meq/100 g	Ca ²⁺ TFSE —				
0,22	4,1	0,14	2,87		0,049	0,36	0,223
0,22	5,0	0,20	3,95		0,051	0,50	0,232
0,22	6,0	0,32	4,00		0,080	0,52	0,364
0,46	4,0	0,29	2,85		0,102	0,38	0,222
0,47	5,0	0,34	3,36		0,101	0,45	0,215
0,49	6,0	0,38	4,96		0,077	0,64	0,157
2,39	3,9	0,76	1,92		0,396	0,32	0,166
2,26	5,0	0,95	3,31		0,287	0,51	0,127
2,13	5,9	1,18	3,71		0,318	0,59	0,149
4,32	4,0	1,23	1,94		0,634	0,38	0,147
4,50	5,1	1,49	2,56		0,582	0,49	0,129
4,64	6,0	1,75	2,74		0,639	0,54	0,138

lentes da solução do solo são adsorvidos preferencialmente em relação aos monovalentes (BOLT, 1955).

Comparando-se os valores da constante de Gapon encontrados para os horizontes Ap e B2 de todos os solos, com exceção daqueles correspondentes a RAP igual a 0,22 do PVA - variação Laras, os dos horizontes B2 foram sempre superiores aos dos horizontes Ap, o que indica a ocorrência de maior adsorção de potássio em relação ao cálcio naqueles horizontes. Isto pode ser explicado baseado no fato de que o horizonte B2, em todos os solos, possui densidade de carga superficial menor que o horizonte Ap (Figura 2).

Os valores da RPT, correspondentes aos pH 4 e 6, em sua maioria, variaram inversamente com a densidade de carga superficial, indicando que o acúmulo de cálcio em relação ao potássio foi favorecido pelo aumento da densidade de carga superficial.

Resultados semelhantes foram observados por SCHALSCHA *et alii* (1975). Em alguns solos os valores da RPT não apresentaram o mesmo comportamento. No horizonte Ap do PVA-variação Piracicaba e do LR, para uma RAP igual a 0,22 não houve variação. Já nos horizontes Ap e B2 do PVA-variação Piracicaba e horizonte B2 do LR para uma RAP igual a 2,0 e horizonte B2 do LR para uma RAP igual a 4,0, a variação da RTP foi

diretamente proporcional a densidade de carga superficial. Tais exceções devem ter ocorrido por erro experimental, uma vez que nos solos estudados, por predominarem colóides com superfície de carga variável, as cargas negativas aumentam com a elevação do pH e, conseqüentemente, a densidade de carga superficial dos solos.

Os valores da RPT, de acordo com a equação de Gapon, se correlacionam linear e positivamente com os da RAP, para todos os solos estudados (Tabelas 15, 16 e 17). Pode-se dizer com isto, que para uma RAP de até $4,4 \text{ (mmol/l)}^{1/2}$, a equação de Gapon prevê a adsorção de potássio em relação a sua concentração e a do cálcio na solução do solo.

A influência da densidade de carga superficial dos solos, na variação da RPT em função da RAP, pode ser observada na Figura 3. Esta variação, como comentado anteriormente, foi diretamente proporcional, tendo ocorrido, porém, com intensidades diferentes para cada faixa de densidade de carga superficial considerada. Assim, para uma mesma RAP, a medida em que a densidade de carga superficial dos solos aumentou, a RPT diminuiu, indicando o aumento na adsorção preferencial de cálcio nos solos.

As Figuras 4, 5, 6 e 7 mostram como se relacionam os valores da RPT com os de densidade de carga superficial

Tabela 15 - Regressão linear relacionando RPT (y) com RAP (x) e respectivos coeficientes de correlação (r) para os 3 níveis de pH da solução de equilíbrio nos solos PVA-variação Laras e PVA-variação Piracicaba.

Horizonte	pH	Regressão linear	r
<u>PVA - variação Laras</u>			
Ap	4,0	$y = 0,046 + 0,085 x$	0,998**
	5,0	$y = 0,048 + 0,056 x$	0,997**
	6,0	$y = 0,029 + 0,077 x$	0,966**
	Total	$y = 0,041 + 0,073 x$	0,958**
B2	4,0	$y = 0,005 + 0,1624 x$	0,997**
	5,0	$y = 0,024 + 0,0955 x$	0,998**
	6,0	$y = 0,030 + 0,1015 x$	0,990**
	Total	$y = 0,020 + 0,1190 x$	0,942**
<u>PVA - variação Piracicaba</u>			
Ap	4,0	$y = 0,013 + 0,0656 x$	0,997**
	5,0	$y = 0,016 + 0,0552 x$	0,999**
	6,0	$y = 0,017 + 0,0587 x$	0,998**
	Total	$y = 0,016 + 0,0597 x$	0,993**
B2	4,0	$y = 0,005 + 0,1318 x$	0,995**
	5,0	$y = 0,027 + 0,1019 x$	0,999**
	6,0	$y = 0,013 + 0,1157 x$	0,999**
	Total	$y = 0,015 + 0,1162 x$	0,989**

Tabela 16 - Regressão linear relacionando RPT (y) com RAP (x) e respectivos coeficientes de correlação (r) para os 3 níveis de pH da solução de equilíbrio nos solos LVE-orto e Latossol Roxo.

Horizonte	pH	Regressão linear	r
<u>LVE - orto</u>			
Ap	4,0	$y = 0,042 + 0,1048 x$	0,999**
	5,0	$y = 0,033 + 0,0820 x$	0,997**
	6,0	$y = 0,040 + 0,0933 x$	0,992**
	Total	$y = 0,039 + 0,0931 x$	0,982**
B2	4,0	$y = 0,039 + 0,1860 x$	0,997**
	5,0	$y = 0,036 + 0,1478 x$	0,990**
	6,0	$y = 0,054 + 0,1569 x$	0,987**
	Total	$y = 0,043 + 0,1632 x$	0,981**
<u>Latossol Roxo</u>			
Ap	4,0	$y = 0,023 + 0,0493 x$	0,999**
	5,0	$y = 0,026 + 0,0363 x$	0,996**
	6,0	$y = 0,026 + 0,0367 x$	0,978**
	Total	$y = 0,026 + 0,0405 x$	0,973**
B2	4,0	$y = 0,022 + 0,2200 x$	0,964**
	5,0	$y = 0,010 + 0,1569 x$	0,979**
	6,0	$y = 0,010 + 0,2182 x$	0,992**
	Total	$y = 0,007 + 0,1983 x$	0,955**

Tabela 17 - Regressão linear relacionando RPT (y) com RAP (x) e respectivos coeficientes de correlação (r) para os 3 níveis de pH da solução de equilíbrio no solo Terra Roxa Estruturada.

Horizonte	pH	Regressão linear	r
Ap	4,0	$y = 0,022 + 0,0666 x$	0,999**
	5,0	$y = 0,021 + 0,0528 x$	0,999**
	6,0	$y = 0,028 + 0,0557 x$	0,983**
	Total	$y = 0,024 + 0,0581 x$	0,983**
B2	4,0	$y = 0,033 + 0,1421 x$	0,998**
	5,0	$y = 0,029 + 0,1212 x$	0,998**
	6,0	$y = 0,034 + 0,1305 x$	0,998**
	Total	$y = 0,033 + 0,1310 x$	0,993**

Figura 3 - Variação da razão de potássio trocável (RPT) em função da razão de adsorção de potássio (RAP) para os diferentes intervalos de densidade de carga superficial dos solos (Γ).

para cada nível da RAP. Para a curva teórica, que foi obtida através da equação da dupla camada, simplificada por BOLT (1955), a RPT foi determinada a partir da fração da carga superficial neutralizada pelo potássio (r_1/r), da seguinte maneira:

$$\frac{K^+_{ad}}{Ca^{2+}_{ad}} = \frac{1}{\frac{1}{r_1/r} - 1}$$

Observa-se nas figuras acima citadas, que as curvas teóricas localizaram-se num plano inferior aos dados experimentais, tendendo a se aproximar deles, à medida em que os valores de RAP aumentaram.

Vários autores, estudando o equilíbrio Na-Ca, ajustaram as curvas teóricas aos dados experimentais, multiplicando a densidade de carga superficial da equação da dupla camada, por um determinado fator para corrigir a fração r_1/r , e a partir desta, a relação Na_{ad}/Ca_{ad} (BOLT, 1955; PRATT *et alii*, 1962 e KINJO, 1980). Neste trabalho não foi possível corrigir as curvas teóricas da mesma maneira. Acredita-se que isto tenha ocorrido, provavelmente, porque, para valores baixos da RAP a equação da dupla camada não se ajusta satisfatoriamente aos dados experimentais, ao contrário do que ocorreu para a RAS 100 (PRATT *et alii*, 1962) e RAS 7; 10; 13,4; 18,9 e 41,6 (KINJO, 1980).

Figura 4 - Relação entre a razão de potássio trocável (RPT) e a densidade de carga superficial para $\text{RAP}=0,22$.

(*) curva teórica obtida com a fração r_1/r multiplicada por um fator de 5,0.

Figura 5 - Relação entre a razão de potássio trocável (RPT) e a densidade de carga superficial para $RAP = 0,4$.

(*) curva teórica obtida com a fração Γ_1/Γ multiplicada por um fator de 3,5.

Figura 6 - Relação entre a razão de potássio trocável (RPT) e a densidade de carga superficial para RAP = 2,0

(*) curva teórica obtida com a fração Γ_1/Γ multiplicada por um fator de 2,0.

Figura 7 - Relação entre a razão de potássio trocável (RPT) e a densidade de carga superficial para $RAP = 4,0$

(*) curva teórica obtida com a fração P_1 / r multiplicada por um fator de 1,8.

Figura 8 - Variação da capacidade de troca catiônica (CTC), à pH 6,0, em função da densidade de carga superficial dos solos estudados aos quatro níveis da RAP.

Na tentativa de se ajustar as curvas teóricas aos dados experimentais, multiplicou-se, não a densidade de carga superficial da equação da dupla camada, mas sim as frações r_1/r pelos seguintes fatores: 5 para RAP 0,22; 3,5 para RAP 0,40; 2 para RAP 2,0 e 1,8 para RAP 4,0. Para comprovar se os ajustes foram adequados, correlacionou-se os valores experimentais e teóricos corrigidos da RPT. Os coeficientes de correlação (r) encontrados foram altamente significativos (Figuras 4, 5, 6 e 7), e os de determinação (r^2), mostraram que para RAP 0,22; 0,40; 2,0 e 4,0, a curva teórica corrigida explica 23, 64, 52 e 74 %, respectivamente, da variação dos dados experimentais.

Pela Figura 8, observa-se que a variação da CTC a pH 6,0, é diretamente proporcional a da densidade de carga superficial, apesar dela ocorrer com intensidades diferentes em cada solo e mesmo em cada horizonte de um mesmo solo. Essa diferença é explicada pelo fato dos coeficientes de proporcionalidade entre CTC e densidade de carga superficial, no caso, os valores de superfície específica dos solos, serem diferentes para cada horizonte.

Da mesma maneira que a variação da RPT foi inversamente proporcional à densidade de carga superficial, ela também foi em relação a CTC, considerando-se o que foi comen-

tado no parágrafo anterior. Porém, correlacionando-se os valores de RPT com os de densidade de carga e de CTC, para RAP igual a 4,0, encontraram-se coeficientes de correlação $r = -0,81^{**}$ e $r = -0,54^{**}$ e de determinação $r^2 = 0,66$ e $r^2 = 0,29$, respectivamente. Isto mostra que 66 % da variabilidade dos valores de RPT é explicado pela regressão linear entre RPT e Γ , o que leva a supor que a RPT se correlaciona melhor com a densidade de carga superficial.

4.3. Lixiviação de potássio, cálcio e magnésio

As curvas de lixiviação de potássio e cálcio mais magnésio dos solos LVE-orto, horizontes Ap e B2 e PVA-variação Piracicaba, horizonte Ap, após estes terem recebido pulso, são apresentadas nas Figuras 9, 10 e 11. Estas mostram a concentração dos cátions em cada volume de percolado coletado, que para o PVA - variação Piracicaba, pH 5,8 e LVE - orto, horizonte Ap, pH 5,2 foi de 17 ml e para as demais amostras de terra de 10 ml.

De modo geral, observa-se que do PVA - variação Piracicaba, lixiviou mais cálcio e magnésio do que das demais amostras de terra (Figura 9). Isto porque ele já apresentava, antes da lixiviação, teores maiores destes cátions (Tabela 18). No caso do potássio, ocorreu justamente o inverso, lixiviou menos porque o solo apresentava menor teor do elemento (Tabela 19).

Figura 9 - Curvas de lixiviação de potássio e cálcio mais magnésio da amostra de terra do horizonte Ap, do solo PVA-variação Piracicaba. a: pH 5,8; b: pH 7,5.

— K^+
 —•— $Ca^{2+} + Mg^{2+}$

Figura 10 - Curvas de lixiviação de potássio e cálcio mais magnésio da amostra de terra do horizonte Ap, solo LVE - orto. a: pH 5,2; b: pH 6,5.

Figura 11 - Curvas de lixiviação de potássio e cálcio mais magnésio da amostra de terra do horizonte B2, do solo LVE-orto. a: pH 5,0; b: pH 6,5.

Tabela 18 - Quantidade de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ trocáveis e quantidade de Ca^{2+} adicionado à terra, para obter dois níveis de pH, antes da lixiviação, bem como quantidade de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ lixiviados após o pulso de K^+ e quantidade de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ retidos na coluna de terra.

Antes da lixiviação			Após lixiviação		
pH da terra	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ trocáveis	Ca^{2+} adicionado	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ lixiviados	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ retidos	*
	—— meq/100 g TFSE ——		— meq/240 ml —	meq/100 g	%
<u>LVE-orto - horizonte Ap</u>					
5,2	4,14	-	0,24	3,67	88,65
6,5	4,14	4,22	0,28	7,48	89,47
<u>LVE-orto - horizonte B2</u>					
5,0	2,89	-	0,25	2,41	83,39
6,5	2,89	4,16	0,33	6,16	87,37
<u>PVA-variação Piracicaba - horizonte Ap</u>					
5,8	10,49	-	0,52	8,70	82,94
7,5	10,49	3,54	0,40	13,23	94,91

* Quantidade de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ que permaneceram nos solos após terem sido percolados 440 ml, contados a partir do início da lixiviação.

Tabela 19 - Quantidade de K^+ trocável e adicionado a terra antes da lixiviação, quantidade de K^+ lixiviado, após o pulso de K^+ , e retido na coluna de terra bem como a razão de potássio trocável (RPT).

Antes da lixiviação			Após lixiviação			RPT
pH da terra	K ⁺ trocável	K ⁺ adicionado	K ⁺ lixiviado	K ⁺ ** retido		
	— meq/100 g TFSE—		meq/240 ml	meq/100 g	%	
<u>LVE-orto - horizonte Ap</u>						
5,2	0,81	0,30	0,12	0,97	87,39	0,264
6,5	0,81	0,30	0,10	0,88	79,28	0,118
<u>LVE-orto - horizonte B2</u>						
5,0	0,29	0,30	0,053	0,49	83,05	0,203
6,5	0,29	0,30	0,026	0,53	89,83	0,086
<u>PVA-variação Piracicaba - horizonte Ap</u>						
5,8	0,20	0,30	0,024	0,44	88,00	0,050
7,5	0,20	0,30	0,020	0,46	92,00	0,035

* Quantidade de K^+ que permaneceu nos solos após terem sido percolados 440 ml, contados a partir do início da lixiviação.

A quantidade de cálcio mais magnésio lixiviados dos horizontes Ap e B2 do LVE-orto pH 5,2, praticamente foi a mesma, o que não ocorreu depois de ter sido corrigido o pH das amostras de terra. Neste caso, lixiviou mais cálcio e magnésio do horizonte B2.. Quanto ao potássio, a quantidade lixiviada do horizonte Ap foi sempre superior a do B2 (Tabela 19).

Com o aumento do pH, a lixiviação do cálcio mais magnésio, em valores absolutos aumentou e a do potássio diminuiu, porém, percentualmente, houve maior retenção dos cátions no solo. Isto pode ser explicado pela maior quantidade de cargas negativas superficiais dos colóides, decorrentes do aumento do pH.

A razão de potássio trocável (Tabela 19), diminuiu com o aumento do pH, o que indica ter ocorrido nos solos, maior adsorção de cálcio mais magnésio em relação ao potássio. Este comportamento é semelhante ao observado no estudo do equilíbrio catiônico (item 4.2), estando de acordo com a literatura, isto é, com o aumento do pH ocorre aumento na densidade de carga superficial, e, conseqüentemente, os cátions divalentes são adsorvidos preferencialmente em relação aos monovalentes (BOLT, 1955).

Com a finalidade de mostrar que é possível estimar a RAP do percolado em função da RPT e constante de Gapon ,

foi feito uma correlação entre as RAP determinada e estimada. A determinada corresponde a um valor médio da RAP de cada volume de percolado coletado após o pulso, e a RAP estimada é obtida dividindo-se a razão dos cátions trocáveis ($K/Ca + Mg$) existentes nos solos, no momento em que estes receberam o pulso, pela constante de Gapon. Os valores utilizados desta constante foram aqueles obtidos no estudo do equilíbrio entre K-Ca (item 4.2). A Figura 12 mostra que há uma boa correlação entre as RAP determinada e estimada para as seis amostras de terra, sugerindo que é possível predizer o valor de RAP de uma solução, que percola numa coluna de terra, cujos valores de RPT e constante de Gapon são conhecidos.

A correlação entre a RAP e RPT, embora tenha sido significativa, seu coeficiente ($r = 0,84^*$) foi menor do que o da Figura 12, quando se considerou a constante de Gapon.

Vale ressaltar, que cada amostra de terra, dependendo do horizonte a que pertence e do seu pH, apresenta uma determinada constante de Gapon e que esta influi na relação entre RAP e RPT dos solos e varia de acordo com a densidade de carga superficial. Desta maneira, pode-se dizer que a densidade de carga superficial influi na RAP dos solos.

Figura 12 - Variação da razão de adsorção de potássio (RAP) determinada em função da estimada.

4.4. Discussão geral

O estudo do equilíbrio catiônico que ocorre nos solos, torna-se importante à medida em que é utilizado para resolver problemas práticos.

Conhecendo-se a constante de Gapon de um solo e a razão entre os cátions trocáveis, pode-se estimar a razão dos cátions na solução do solo. Com esta informação, torna-se possível uma recomendação de adubação potássica mais adequada visando uma menor perda do adubo por lixiviação.

Quando uma cultura é instalada em dois solos com diferentes densidades de carga superficial, mas que possuem porcentagens iguais de saturação em potássio e por isso recebem a mesma adubação potássica, ela pode responder a adubação apenas em um dos solos. Não deixando de considerar outros fatores que influenciam nesta resposta, pode-se dizer que, provavelmente, os solos tenham diferentes constantes de Gapon e que isto esteja interferindo na resposta da cultura. O solo onde não ocorreu resposta da cultura à adubação, provavelmente, apresenta maior constante de Gapon, o que faz com que o potássio seja mais fortemente adsorvido pelo solo. Neste caso, porém, para que houvesse resposta da cultura, a adubação deveria ter sido maior.

Outra informação que deve ser considerada na prática é que, a densidade de carga superficial dos solos varia em função do pH. Assim, quando se faz calagem, a densidade de carga superficial dos solos aumenta e, conseqüentemente, sua CTC. Em solos com pH em torno de 5,0, cuja densidade de carga superficial e CTC efetiva, geralmente são baixas, a disponibilidade do potássio também o é, isto porque o cátion fica fortemente retido pelos colóides dos solos. Desta maneira, adubação potássica nestes solos, após a calagem, será, com certeza, diferente daquela que deveria ser feita antes da correção do pH, pois, a disponibilidade do elemento aumenta conforme o aumento da densidade de carga superficial.

Portanto, sugere-se que futuros experimentos, utilizando-se plantas, sejam conduzidos, levando-se em consideração as informações obtidas neste trabalho.

5. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos e sua interpretação, foram possíveis as seguintes conclusões:

A densidade de carga superficial dos solos Podzólico Vermelho Amarelo-variações Larase Piracicaba, Latossol Vermelho Escuro-orto, Latossol Roxo e Terra Roxa Estruturada , aumenta com a elevação do pH.

No equilíbrio catiônico, quando se considera potássio trocando cálcio, os valores da constante de Gapon diminuem com o aumento da densidade de carga superficial dos solos.

Para um mesmo valor de razão de adsorção de potássio (RAP), a medida em que a densidade de carga superficial dos solos aumenta ocorre um aumento da adsorção preferencial de cálcio pelos solos, em relação ao potássio.

Na lixiviação de cátions, o valor médio das razões entre potássio e cálcio mais magnésio (RAP) de cada volume de percolado coletado, varia proporcionalmente à razão destes mesmos cátions na forma trocável, sendo que a correlação entre eles é melhor quando se toma em consideração a constante de Gapon.

6. LITERATURA CITADA

AYRES, A.S. e H.H. HAGIHARA, 1953. Effect of the anion on the sorption of potassium by some humic and hydrol humic Latosols. Soil Sci. Baltimore, 75: 1-17.

BECKETT, P.H.T., 1965. The cation exchange equilibria of Ca and Mg. Soil Sci. Baltimore, 100: 118-23.

BITTENCOURT, V.C. e M. SAKAI, 1975. Lixiviação do K nativo de solos tropicais. BC-027. Centro de Energia Nuclear na Agricultura (USP/CNEN). Piracicaba-SP. 21 p.

BOHN, H.L.; B.L. McNEAL e G.A. O'CONNOR, 1979. Soil chemistry. New York, John Wiley - Interscience. 329 p.

BOLT, G.H., 1955. Ion adsorption by clays. Soil Sci. Baltimore, 79: 267-276.

- BOLT, G.H.; M.E. SUMNER e A. KAMPHORST, 1963. A study of the equilibria between three categories of potassium in an Illitic Soil. Proc. Soil Sci. Soc. Madison, 27: 294-299.
- BORNEMISZA, E., 1982. Introduccion a la quimica de suelos. Washington, Secretaria General de la OEA, Departamento de Assuntos Científicos y Tecnológicos. 74 p.
- BOUYOUCOS, G.J., 1951. A recalibration of the hydrometer methods for making analysis of soils. Agron. J. Madison, 43: 434-438.
- BOWER, C.A., 1959. Cation-exchange equilibria in soils affected by sodium salts. Soil Sci. Baltimore, 88: 32-35.
- BRADY, N.C., 1979. Natureza e propriedades dos solos. Rio de Janeiro, Livraria Freitas Bastos, 647 p.
- BRASIL. Serv. Nac. de Pesq. Agronômicas. Comissão de Solos , 1960. Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado de São Paulo. Ministério da Agricultura, CNEPA. (Boletim 12). 634 p.

- BRAUNER, J.L. e J.R.B. GARCEZ, 1982. Lixiviação de potássio, cálcio e magnésio em solos do Rio Grande do Sul submetidos à calagem, avaliada em condições de laboratório. R. bras. Ci. Solo. Campinas, 6: 89-93.
- CARSON, C.D. e J.B. DIXON, 1972. Potassium selectivity in certain montmorillonitic soil clays. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. Madison, 36: 838-843.
- CATANI, R.A. e A.O. JACINTHO, 1974. Análise química para avaliar a fertilidade do solo. Piracicaba, ESALQ/USP. Boletim Técnico Científico n° 37, 57 p.
- CIHACEK, L.J. e J.M. BREMNER, 1979. A simplified ethylene glycol monoethyl ether procedure for assessment of soil surface area. J. Soil Sci. Soc. Amer. Madison, 43: 821-822.
- COLEMAN, N.T. e A. MEHLICH, 1948. Some chemical properties of soils as related to their cation exchange - anion exchange ratios. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. Madison, 13: 175-178.
- DEFELIPO, B.V. e J.M. BRAGA, 1983. Influência da calagem e fontes de potássio na adsorção de potássio em Latossolos de Minas Gerais. R.bras.Ci. Solo. Campinas, 7: 119-122.

DOLCATER, D.L.; E.G. LOTSE; J.K. SYERS e M.L. JACKSON, 1968.

Cation exchange selectivity of some clay-sized Minerals and soil materials. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. Madison, 32: 795-799.

EDMEADES, D.C., 1982. Effects of lime on effective cation exchange capacity and exchangeable cations on a range of New Zealand soils. N.Z. Journal of Agricultural Research. Wellington, 25: 27-33.

ELSEEWI, A.A.; H.A. ELATTAR e A.M. DAOUD, 1977. Relationship between soluble and exchangeable sodium in some soils of the Nile delta: An examination of the SAR concept. Soil Sci. Baltimore, 124: 249-254.

ERIKSSON, E., 1952. Cation exchange equilibria in clay minerals. Soil Sci. Baltimore, 74: 103-113.

ESPINOZA, W. e A.E.G. dos REIS, 1982. Lixiviação de Ca, K e Mg em um Latossolo Vermelho-Escuro (LE) de Cerrados. I. Magnitude e variabilidade do fenômeno na época chuvosa. Pesq. Agropecuária bras. Brasília, 17(2): 229-317.

E.U.A. Soil Conservation Service. Soil Survey Staff, 1975.
Soil Taxonomy. A Basic System of Soil Classification for
Making and Interpreting Soil Surveys. Washington, D.C. ,
 USDA, 754 p.

FASSBENDER, H.W., 1980. Quimica de Suelos. San José, Institu
 to Interamericano de Ciências Agrícolas. 398 p.

GALINDO, G.G. e F.T. BINGHAM, 1977. Homovalent and heterova -
 lent cation exchange equilibria in soils variable surface
 charge. J. Soil Sci. Soc. Am. Madison, 41: 883-886.

GHEVI, H.R. e R. VAN BLADEL, 1976. Calcium-sodium exchange in
 some calcareous soils and a montmorillonite clays as compa -
 red with predictions based on double layer theory. Geoderma.
 Amsterdam, 16(2): 159-169.

GILLMAN, G.P. e R.L. FOY, 1980. Increases in the cation exchan
 ge capacity of variable charge soils following superphospha -
 te application. J. Soil Sci. Soc. Amer. Madison, 44: 934-938.

GOEDERT, W.J.; R.B. COREY e J.K. SYERS, 1975. The effects on
 potassium equilibria in soils of Rio Grande do Sul, Brazil.
Soil Sci. Baltimore, 120: 107-111.

- GROHMANN, F., 1977. Correlação entre superfície específica e outras propriedades de solos de São Paulo. R. bras. Ci. Solo. Campinas, 1(1): 9-12.
- HAVERAAEN, O., 1978. Liming and fertilization of peat soil in pot experiment with spruce. Meldinger fra Norges tandbruks-høgskole 57(44). Apud: Soils and fertilizers, 1981. 44(6): 590.
- HOSSNER, L.R. e E.C. DOLL, 1970. Magnesium fertilization of potatoes as related to liming and potassium. Proc. Soil Sci. Soc. Am. Madison, 34: 772-773.
- HUNSAKER, V.E. e P.F. PRATT, 1971. Calcium-magnesium exchange equilibria in soils. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. Madison, 35: 151-152.
- JACKSON, M.L., 1958. Soil Chemical Analysis. Englewood Cliff, Prentice-Hall, Inc. 498 p.
- JENSEN, H.E. e K.L. BABCOCK, 1973. Cation-exchange equilibria on a Yolo Loam. Hilgardia. Berkeley, 41(16): 475-487.
- KAMPRATH, E.J. e C.D. FOY, 1973. Lime-fertilizer plant interactions in acid soils. In: OLSOM, R.A. et alii. Fertilizer Technology and Use. Madison, Soil Science Society of America. p. 105-151.

- KINJO, T., 1980. Adição de sódio a solos da região tropical úmida: adsorção de Na^+ pelo solo e seu efeito na absorção de base pelas plantas. Piracicaba, ESALQ/USP, 111 p. (Tese de Livre-Docente).
- MEKARU, T. e G. UEHARA, 1972. Anion adsorption in ferruginous tropical soils. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. Madison, 36: 296-300.
- MENGEL, K. e E.A. KIRKBY, 1982. Principles of Plant Nutrition. 3^a ed. Switzerland, International Potash Institute. Bern, 655 p.
- MOHR, W., 1960. A influência da acidez sobre a fertilidade dos solos. In: Congresso Nacional de Conservação de Solos, 1, Campinas. Anais. p. 62-75.
- MORAIS, I.F.; A.L. PAGE e L.J. LUND, 1976. The effect of pH, salt concentration, and nature of electrolytes on the charge characteristics of Brazilian tropical soils. J. Soil Sci. Soc. Amer. Madison, 40: 521-527.
- MORTLAND, M.M., 1954. Specific surface and its relationship to some physical and chemical properties of soils. Soil Sci. Baltimore, 78: 343-347.

PRATT, P.F., 1961. Effect of pH on the cation-exchange capacity of surface soils. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. Madison, 25: 96-98 p.

PRATT, P.F.; L.D. WHITTIG e B.L. GROVER, 1962. Effect of pH on the sodium-calcium exchange equilibria in soils. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. Madison, 26: 227-230.

QUAGGIO, J.A.; A.R. DECHEN e B. van RAIJ, 1982. Efeito da aplicação de calcário e gesso sobre a produção de amendoim e lixiviação de bases no solo. R. bras. Ci. Solo. Campinas, 6: 189-194.

RAIJ, B. van, 1969. A capacidade de troca de cátions das frações orgânicas e mineral do solo. Bragantia. Campinas, 28: 85-112.

RAIJ, B. van e M. PEECH, 1972. Eletrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. Madison, 36: 587-593.

RAIJ, B. van, 1973. Determinação do ponto de carga zero em solos. Bragantia. Campinas, 32: 337-347.

RAIJ, B. van e O.A. CAMARGO, 1974. Influência das bases trocáveis na lixiviação de potássio em colunas de solos. In: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 14. Santa Maria, 1973. Anais, Santa Maria, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 263-268.

REEVE, G. e M.E. SUMNER, 1972. Amelioration of subsoil acidify in Natal Oxisols by leaching of surface applied amendments. *Agrochemophisica*. Pretoria, 4: 1-6.

RITCHEY, K.D.; J.E. SILVA e D.M.G. SOUZA, 1981. Lixiviação de cálcio e crescimento de raízes em solos de Cerrados. In: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 18, Salvador, 1981. Programas e Resumos. p, 96.

RITCHEY, K.D., 1982. O potássio nos Oxissolos e Ultissolos dos Trópicos Úmidos. Piracicaba, Instituto Internacional da Potassa. 69 p. (Boletim Técnico, 7).

ROJAS, I.L. de e M.J.ADAMS, 1980. Efecto del cultivo sobre el puento de carga neta cero (PCNC) en tres suelos altamente in temperizados com aplicaciones de calcio y fosforo. Agronomia Tropical. Maracay, 30(1 a 6): 29-54.

- ROSOLEM, C.A. e J.R. MACHADO, 1984. Efeitos da calagem e gessagem na produção de algodão e na lixiviação de bases em dois Latossolos. R. bras. Ci. Solo. Campinas, 8: 103-109.
- SALMON, R.C., 1964. Cation exchange reactions. J. Soil Sci. Oxford, 15: 273-283.
- SCHALSCHA, E.B.; P.F. PRATT; T. KINJO e J. AMAR A, 1972. Effect of phosphate salts as saturating solutions in cation-exchange capacity determinations. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. Madison, 36: 912-914.
- SCHALSCHA, E.B.; P.F. PRATT e D. SOTO, 1974. Effect of phosphate adsorption on the cation exchange capacity of volcanic ash soil. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. Madison, 38: 539-540.
- SCHALSCHA, E.B.; P.F. PRATT e L. de ANDRADE, 1975. Potassium-clacium exchange equilibria in volcanic-Ash soils. Proc. Sci. Soc. Amer. Madison, 39: 1069-1072.
- SOUZA, D.M.G.; K.D. RITCHEY; E. LOBATO e W.J. GOEDERT, 1979. Potássio em solo de Cerrado. II. Balanço no solo. R. bras. Ci. Solo. Campinas, 3: 33-36.

- SPOSITO, G. e S.V. MATTIGOD, 1977. On the chemical foundation of the sodium adsorption ratio. J. Soil Sci. Soc. Amer. Madison, 41: 323-239.
- UEHARA, G. e G.P. GILLMAN, 1980. Charge characteristics of soils with variable e permanent charge minerals: I. Theory. J. Soil Sci. Soc. Amer. Madison, 44: 250-252.
- VARBANOVA, Z. e B.W. BACHE, 1975. The effects of pH on adsorption and desorption of potassium in a granitic soil. J. Sci. Fd. Agric. London, 26: 855-860.
- VASCONCELLOS, C.A., 1976. Equilíbrio iônico e capacidade de troca de cátions, de alguns solos, em função do pH e dos teores de cálcio e magnésio. Piracicaba, ESALQ/USP. 112 p. (Tese de Doutorado).
- WALKLEY, A. e I.A. BLACK, 1934. An examination of the Degtja - reff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. Soil Sci. Baltimore, 37: 29-38.
- WANN, S.S. e G. UEHARA, 1978. Surface charge manipulation in constant surface potencial soil colloids: II. Effect on solute transport. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. Madison, 42: 886-888.

WIKLANDER, L., 1960. Influence of liming on adsorption and desorption of cation in soils. 7th. Intern. Congress of Soil Science. Madison, USA, p. 283-291.

WIKLANDER, L., 1964. Cation and anion exchange phenomena. In: BEAR, F.E., Ed. Chemistry of the soil. New York, Reinholds Publishing Co., p. 163-205.

YORK Jr., E.T.; R. BRADFELD e M. PEECH, 1953. Calcium-potassium interactions in soil and plants. I. Lime-induced potassium fixation in mardin silt loams. Soil Sci., Baltimore, 76: 379-387.

ZAWARTKA, L., 1978. Leaching of minerals from various brown soils. III. Calcium and chlorine. Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczo - Technicznej Wolsztynie, Rolnictwo n° 138 (25): 3-12. Apud: Soils and fertilizers, 1979, 42(12): 769.