

VINICIUS DE MELO BENITES

CARACTERIZAÇÃO DE SOLOS E DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EM
ÁREAS DE VEGETAÇÃO RUPESTRE DE ALTITUDE

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de “*Doctor Scientiae*”.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2001

VINICIUS DE MELO BENITES

CARACTERIZAÇÃO DE SOLOS E DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EM
ÁREAS DE VEGETAÇÃO RUPESTRE DE ALTITUDE

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de “*Doctor Scientiae*”.

APROVADA: 30 de novembro de 2001

Prof. Dr. Carlos Ernesto G. R. Schaefer
(Conselheiro)

Prof. Dr. Efraim Lázaro Reis
(Conselheiro)

Dr. Pedro Luiz O. de A. Machado

Prof. Dr. João Carlos Ker

Prof. Dr. Eduardo de Sá Mendonça
(Orientador)

A Nara, meu amor.

AGRADECIMENTOS

À minha companheira Nara, pelo apoio e pela compreensão nas horas mais difíceis, sabendo entender minhas dificuldades e minhas limitações.

Aos meus pais, por terem entendido e apoiado a minha decisão de seguir carreira como pesquisador, abrindo mão das coisas materiais.

Ao meu orientador, Eduardo, e aos meus conselheiros, Carlos Ernesto, Efraim e João Ker, pelo apoio técnico e emocional e por me indicarem os melhores caminhos a serem trilhados.

Aos professores do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, pelo ensinamento e pelas sugestões.

Aos funcionários do Departamento de Solos pelo apoio e pelo companherismo. Um agradecimento especial à Tânia e à Júnia pela colaboração nos embaraços burocráticos, pela competência e pela simpatia, e aos laboratoristas Cláudio, Carlos Henrique, Carlos Fonseca, Geraldo, Brás e Carlinhos.

Aos estagiários que acompanharam o trabalho de laboratório e as coletas de campo.

A todos os meus amigos, que graças a Deus não são poucos, pelas conversas sobre a vida na mesa de um bar, pelos passeios no campo, pelas rodas de violão em volta da fogueira, pelas noites acalentadas pelo fogão de lenha, e principalmente pela amizade, a qual espero seja mantida após minha saída de Viçosa.

À vida, por me ensinar a cada dia que o entendimento do amor é o único motivo pelo qual aqui estamos e aqui vivemos.

Às minhas filhas, Moyara e Anais, por me fazerem lembrar a todo momento que, além de todos meus pequenos problemas, existe um motivo infinitamente maior que me faz seguir em frente.

Ao IEF e ao IBAMA, pela concessão de licenças para coleta de material e apoio logístico nas unidades de conservação.

À FAPEMIG, pelo apoio ao projeto, à CAPES pela bolsa de doutorado e ao povo brasileiro, financiadores deste trabalho.

BIOGRAFIA

VINICIUS DE MELO BENITES, filho de Manoel Benites Gasques e Maria Ilza de Melo Benites, nasceu no dia 22 de fevereiro de 1970, em Belo Horizonte, Minas Gerais.

Em 1990, ingressou no Curso de Agronomia da Universidade Federal de Viçosa, graduando-se em agosto de 1994.

No mesmo mês e na mesma Instituição, iniciou o curso de mestrado em Solos e Nutrição de Plantas, defendendo tese no dia 26 de junho de 1997. Iniciou o curso de Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas em agosto de 1997, defendendo tese no dia 30 de novembro de 2001.

Foi contratado como pesquisador pela Embrapa Solos, no Rio de Janeiro, no dia 30 de outubro de 2001.

ÍNDICE

	Página
RESUMO	viii
ABSTRACT	x
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
CAPÍTULO 1	
CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS E SUA RELAÇÃO COM A COBERTURA VEGETAL EM ÁREAS DE VEGETAÇÃO RUPESTRE DE ALTITUDE	3
1. INTRODUÇÃO	3
2. MATERIAL E MÉTODO	4
2.1. Características das áreas de vegetação rupestre de altitude	4
2.1.1. Classificação da vegetação rupestre de altitude.....	4
2.1.2. Características, ocorrência e distribuição geográfica das áreas de vegetação rupestre de altitude.....	6
2.2. Definição das tipologias vegetais	8
2.2.1. Estrato rupícola sobre laterita	8
2.2.2. Estrato rupícola sobre quartzito.....	8
2.2.3. Estrato rupícola sobre rocha ígnea.....	9
2.2.4. Estrato herbáceo sobre quartzito.....	10
2.2.5. Estrato herbáceo sobre rocha ígnea	10
2.2.6.. Estrato subarbustivo arbóreo sobre rocha ígnea	11
2.2.7. Outras tipologias vegetais	12

	Página
2.3. Descrição das amostras	12
2.4. Caracterização dos solos.....	15
2.5. Análise discriminante.....	17
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
3.1. Características gerais dos solos	18
3.2. Organossolos	24
3.3. Neossolos Litólicos	25
3.4. Cambissolos Hísticos	27
3.5. Espodossolos.....	28
3.6. Cambissolos Húmicos.....	29
3.7. Análise de agrupamento das amostras de solos superficiais quanto à tipologia vegetal e a litologia	29
3.7.1. Amostras de horizontes orgânicos	29
3.7.2. Amostras de horizontes minerais	33
4. CONCLUSÕES	37
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	37

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EXTRAÍDAS DE SOLOS EM ÁREAS DE VEGETAÇÃO RUPESTRE DE ALTITUDE.....	40
1. INTRODUÇÃO	40
2. MATERIAL E MÉTODO	41
2.1. Descrição das amostras	41
2.2. Extração, fracionamento e purificação das substâncias húmicas para fins analíticos	41
2.3. Análise físico química das substâncias húmicas.....	43
2.3.1. Termogravimetria	43
2.3.2. Análise elementar.....	44
2.3.3. Espectroscopia no UV-Visível	45
2.4. Análise discriminante.....	46
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
3.1. Termogravimetria	46

	Página
3.2. Análise elementar	51
3.3. Espectroscopia no UV- Visível	54
3.3.1. Visível.....	54
3.3.2. Ultravioleta	57
3.4. Análise discriminante dos grupos de tipologia vegetal e litologia a partir das características das substâncias húmicas.....	59
3.5. Análise discriminante dos grupos de horizontes de solos a partir das características das substâncias húmicas	62
4. CONCLUSÕES	66
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
CONCLUSÕES GERAIS.....	70

RESUMO

BENITES, Vinicius de Melo, D.S., Universidade Federal de Viçosa, novembro de 2001. **Caracterização de solos e de substâncias húmicas em áreas de vegetação rupestre de altitude**. Orientador: Eduardo de Sá Mendonça. Conselheiros: Carlos Ernesto R. G. Schaefer e Efraim Lázaro Reis.

As áreas de vegetação rupestres de altitude são ecossistemas bastante peculiares que ocorrem nas posições mais elevadas das principais sistemas montanhosos do Brasil. A flora é marcada por alto grau de endemismo e uma grande quantidade de espécies adaptadas morfológica e fisiologicamente as condições edafo climáticas locais. A vegetação apresenta diferenças florísticas de acordo com a litologia predominante podendo ser individualizados as áreas sobre quartzito daquelas sobre rochas ígneas e sobre concreções lateríticas. As tipologias vegetais ocorrentes nas áreas de vegetação rupestre de altitude foram individualizadas em estrato rupícola, estrato herbáceo (campos) e estrato arbustivo-arbóreo (matas e escrubes), sendo observado o controle edáfico sobre cada uma destas tipologias.

Os solos nesse ecossistema são rasos, arenosos, pobres em nutrientes e ricos em ferro e alumínio trocáveis. Por estas razões, associadas às baixas temperaturas médias diárias, a decomposição da matéria orgânica é lenta, ocorrendo grandes acúmulos de substâncias húmicas no solo. Estas por sua vez passam a desempenhar um importante papel na retenção de umidade e de nutrientes, e na complexação de Fe e Al. A movimentação de matéria orgânica associada a Fe e Al, que caracteriza o processo de podzolização, ocorre com frequência nos Complexos Rupestres de Altitude. Ocorrem Neossolos Litólicos, Organossolos, Cambissolos Húmicos e Hísticos, e Espodossolos. Grande parte

destes solos não têm classificação definida pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solo nos níveis categóricos inferiores, sendo neste trabalho propostas emendas ao sistema.

Observou-se o predomínio das frações humificadas na matéria orgânica do solo sendo grande parte desta composta por ácidos húmicos e fúlvicos. As características físico-químicas destes compostos revelaram sua natureza fortemente aromática e condensada, indicando um alto grau de humificação, características estas relacionadas a forte estabilidade destes compostos, o que resultou no acúmulo de matéria orgânica no solo. Algumas amostras assemelharam-se a ácidos húmicos extraídos de carvão, indicando um histórico de ação do fogo nestas áreas.

As técnicas de espectroscopia no UV-visível, termogravimetria e análise elementar resultaram em variáveis indicadoras da natureza aromática e condensada das substâncias húmicas, produzindo informação correlata e consistente. Substâncias húmicas extraídas de horizontes espódicos puderam ser discriminadas das demais, apresentando alta aromaticidade, indicada por baixas razões atômicas H:C, elevados índices termogravimétricos, e alta absorvância de luz na faixa de UV e visível. Pela análise discriminante dos ácidos húmicos, extraídos de solos sob diferentes tipologias vegetais e litologias, observaram-se diferenças significativas entre grupos, indicando o efeito da cobertura vegetal, como matéria prima, e do tipo de rocha, como condicionador das características da matriz mineral, nas características físico químicas destas substâncias.

ABSTRACT

BENITES, Vinicius de Melo, D.S., Universidade Federal de Viçosa, November, 2001. **Soil and humic substances characterization in areas of altitude field vegetation.** Adviser: Eduardo de Sá Mendonça. Committee Members: Carlos Ernesto R. G. Schaefer e Efraim Lázaro Reis.

The areas of altitude field vegetation are very peculiar ecosystems that occur at the upper most Brazilian mountain ranges. It's flora is marked by a high number of endemic species with morphological and physiological adaptations to pedological and climatic conditions. It's peculiar vegetation presents floristic variations according to the dominant lithology making it possible to distinguish quartzitic areas from those on crystalline igneous rocks and lateritic pisolithes. The vegetation types occurring in Brazilian Highlands were separated into rupicolous, herbaceous (grassland) and arboreal-shrubby (shrubs and trees) formation, themselves strongly controlled by edaphic characteristics.

The soils in these ecosystems are normally shallow, coarse textured, nutrient poor and rich in exchangeable iron and aluminium. These characteristics, associated with low annual temperatures and reduced organic matter decomposition favour the accumulation of significant amounts of humic substances in the soil. These humic substances have an important role in nutrient and water retention, and in the formation of Al and Fe complexes. The movement of organic matter associated with Fe and Al, which characterises the podzolization process, is frequently observed in these areas. According to the Brazilian Soil Classification System the main soil classes observed are the "Neossolos Litólicos", "Organossolos", "Cambissolos Húmicos" and

“Cambissolos Hísticos”, and “Espodosolos”. Due to the lack of appropriate criteria for the classification at lower levels some proposal to the actual classification system were made.

The humified fraction of soil organic matter were dominant in these soils, being composed mainly of humic and fulvic acids. The physical and chemical characteristics of these compounds revealed a strongly aromatic and condensed nature, indicating a high humification degree. These characteristics are related to the high stability of these substances, resulting in the accumulation of organic matter in soils. Some humic substances were similar to “Black Carbon”, indicating a historic fire occurrence in these areas.

The visible-UV spectroscopy, termogravimetry and elemental analysis resulted in consistent and correlated information, corroborating the aromatic and condensed nature of the humic substances. It was possible to separate humic substances of spodic horizons from others due to their high aromatic character, indicated by low H:C atomic ratios, high termogravimetric indexes and high absorption in the UV and visible spectra. Through the discriminant analysis of humic acids extracted from soils on different vegetation and geologic areas, significant differences amongst groups were observed indicating the effect of the vegetation type and of the rock type to the mineral matrix characteristics, as well as to the physical and chemical characteristics of the humic substances

INTRODUÇÃO GERAL

Áreas de vegetação rupestre de altitude compreendem ecossistemas de características singulares que ocorrem nas cumeeiras das principais cadeias montanhosas do Brasil, como o Espinhaço e a Mantiqueira. Diferem-se dos ecossistemas regionais predominantes pelas características dos solos, da flora e da fauna, apresentando alta biodiversidade e grande quantidade de organismos endêmicos.

Os solos são em geral rasos, arenosos, pobres em nutrientes e ricos em ferro e alumínio trocáveis (VOLKOFF et al., 1984, BENITES et al., 2001). Em virtude das condições adversas do meio, os organismos apresentam adaptações morfológicas e fisiológicas para resistir à deficiência hídrica e nutricional. Inúmeras estratégias de sobrevivência e adaptação fazem deste ecossistema um importante banco genético, ainda muito pouco explorado, e em alguns casos, ameaçado de extinção.

Em função das restrições nutricionais, associadas às baixas temperaturas médias anuais, a decomposição da matéria orgânica é lenta, ocorrendo acúmulo de substâncias húmicas no solo. Estas desempenham um importante papel na retenção de umidade e de nutrientes, e na complexação de Fe e Al. A movimentação de matéria orgânica associada a Fe e Al, caracterizando o processo de podzolização, é comum nas áreas de vegetação rupestre de altitude (BENITES et al., 2001). Observa-se que a matéria orgânica é fundamental nos processos de gênese dos solos e de sustentabilidade deste ecossistema.

Diferentes pedoambientes podem ser individualizados dentro dos Complexos Rupestres de Altitude, considerando-se aspectos como drenagem, cobertura vegetal e litologia. Cada um destes pedoambientes apresentam diferenças nas condições ambientais e nas características da serrapilheira. As características das substâncias húmicas, evidenciadas por análises físico químicas, refletem as diferentes condições nas quais foram formadas, permitindo considerações sobre os mecanismos de gênese destas substâncias.

Grande parte dos solos identificada nas áreas de complexo rupestre de altitude não tem classificação definida pelo Sistema Brasileiro de Classificação

de Solo (EMBRAPA, 1999) ao nível de grandes grupos e subgrupos. Subordens que ocorrem com frequência neste ambiente, como os Neossolos Litólicos, têm classificação provisória no quarto nível categórico. Estes solos são pouco estudados devido a sua pouca importância agrícola e por estarem em regiões de difícil acesso.

O interesse pelo conhecimento dos solos nas áreas de vegetação rupestre de altitude vem crescendo pela demanda de pesquisadores de outras áreas, como botânicos e zoólogos, que necessitam estratificar ambientes e associar a distribuição dos organismos às características do meio físico. Por ocorrerem em unidades de conservação, o estudo destes solos torna-se importante uma vez observado o aumento da pressão do ecoturismo, devendo ser identificadas áreas críticas, com solos mais frágeis, para o correto planejamento de vias de acesso e da capacidade de visitação.

Neste trabalho objetivou-se a caracterização e classificação dos solos, procurando identificar atributos do solo e da matéria orgânica que melhor indicassem os processos de gênese atuantes em áreas de vegetação rupestre de altitude. Por meio da análise multivariada, procurou-se a criação de um modelo que discriminasse as amostras em relação à tipologia vegetal e à litologia predominante, a partir dos atributos do solo.

Para um maior detalhamento da informação, procedeu-se a caracterização físico química das substâncias húmicas extraídas de diferentes solos em áreas de vegetação rupestre de altitude, por meio da análise elementar, espectroscopia no UV-visível e termogravimetria, procurando estabelecer relações entre as características das substâncias húmicas e as condições pedoambientais de origem. Foram testadas as correlações entre as informações obtidas pelas diferentes técnicas de caracterização físico-química das substâncias húmicas, e definidas as características que permitiram individualizar as substâncias húmicas extraídas de horizontes espódicos, em relação a outros pedoambientes.

CAPÍTULO 1

CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS E SUA RELAÇÃO COM A COBERTURA VEGETAL EM ÁREAS DE VEGETAÇÃO RUPESTRE DE ALTITUDE

1. Introdução

Áreas de vegetação rupestre de altitude compreendem ecossistemas de características singulares que ocorrem nas cumeeiras das principais cadeias montanhosas do Brasil, como o Espinhaço e a Mantiqueira. Diferem-se dos ecossistemas regionais predominantes pelas características dos solos, da flora e da fauna, apresentando alta biodiversidade e grande quantidade de organismos endêmicos.

Os solos são em geral rasos, arenosos, pobres em nutrientes e ricos em ferro e alumínio trocáveis (VOLKOFF et al., 1984, BENITES et al., 2001). Em virtude das condições adversas do meio, os organismos apresentam adaptações morfológicas e fisiológicas para resistir à deficiência hídrica e nutricional. Inúmeras estratégias de sobrevivência e adaptação fazem deste ecossistema um importante banco genético, ainda muito pouco explorado, e em alguns casos, ameaçado de extinção.

Em função das restrições nutricionais, associadas às baixas temperaturas médias anuais, a decomposição da matéria orgânica é lenta, ocorrendo acúmulo de substâncias húmicas no solo. Estas desempenham um importante papel na retenção de umidade e de nutrientes, e na complexação de Fe e Al. A movimentação de matéria orgânica associada a Fe e Al, caracterizando o processo de podzolização, é comum nas áreas de vegetação rupestre de altitude (BENITES et al., 2001). Observa-se que a matéria orgânica é fundamental nos processos de gênese dos solos e de sustentabilidade deste ecossistema.

Grande parte dos solos identificada nas áreas de complexo rupestre de altitude não tem classificação definida pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solo (EMBRAPA, 1999) ao nível de grandes grupos e subgrupos. Subordens que ocorrem com frequência neste ambiente, como os Neossolos Litólicos, têm classificação provisória no quarto nível categórico. Estes solos são pouco

estudados devido a sua pouca importância agrícola e por estarem em regiões de difícil acesso.

O interesse pelo conhecimento dos solos nas áreas de vegetação rupestre de altitude vem crescendo pela demanda de pesquisadores de outras áreas, como botânicos e zoólogos, que necessitam estratificar ambientes e associar a distribuição dos organismos às características do meio físico. Por ocorrerem em unidades de conservação, o estudo destes solos torna-se importante uma vez observado o aumento da pressão do ecoturismo, devendo ser identificadas áreas críticas, com solos mais frágeis, para o correto planejamento de vias de acesso e da capacidade de visitação.

Neste trabalho objetivou-se a caracterização e classificação dos solos, procurando identificar atributos do solo e da matéria orgânica que melhor indicassem os processos de gênese atuantes em áreas de vegetação rupestre de altitude. Por meio da análise multivariada, procurou-se a criação de um modelo que discriminasse as amostras em relação à tipologia vegetal e à litologia predominante, a partir dos atributos do solo.

2. Material e Método

2.1. Características das áreas de vegetação rupestre de altitude

2.1.1. Classificação da vegetação rupestre de altitude

Inicialmente as áreas de vegetação rupestre de altitude não eram consideradas como uma formação à parte, sendo incorporados a outros ecossistemas de forma genérica. MARTIUS (1843) em sua obra **Flora Brasiliensis**, as incluiu na região fitogeográfica denominada “ORÉADES”, enquadrando toda e qualquer formação campestre. BARRETO (1949) utilizou o termo “campos alpinos” para qualquer área altimontana, fazendo uma comparação com os campos que ocorrem nos Alpes europeus. RIZZINI (1963), designou a classe de formação vegetal “Campos”, que incluíam os por ele designados “campos altimontanos”. JOLY (1970) foi o primeiro a usar o termo

”campos rupestres”, referindo-se exclusivamente às formações sobre quartzito. Em trabalho posterior, RIZZINI (1979) melhor subdividiu estes ecossistemas, enquadrando-os em “campos limpos” com duas subdivisões: os “campos quartzíticos”, para áreas sobre quartzito como o Espinhaço, e os “campos altimontanos”, sobre rochas cristalinas diversas, como os ocorrentes nas Serras do Mar e da Mantiqueira em cotas acima de 1.800m. FERRI (1980) divide essa formação em “campos rupestres” e “campos de altitude”. Os campos rupestres se caracterizariam por se apresentarem em altitudes acima de 1000m em regiões de solos pouco profundos e muito pedregosos com baixa capacidade de retenção de água, sendo a rocha mãe o quartzito ou o arenito. Já os “campos de altitude”, estariam acima de 2.100m de altitude em declives suaves ou em platôs. EITEN (1983), usa os termos “campo rupestre” e “campo montano”, onde o primeiro ocorreria acima de 1.000m de altura, associados a rochas quartzíticas. Já os “campos montanos”, ocorreriam nos planaltos do Itatiaia, Serra da Mantiqueira, Pico da Bandeira, Serra dos Órgãos, da Bocaina, e do Caparaó, entre outros, associados a rochas ígneas. VELOSO (1991) classifica tal formação como “Refúgios vegetacionais ou Relíquias de vegetação”, que segundo ele, são toda e qualquer vegetação florísticamente diferente do contexto geral da flora dominante. No caso dos campos de altitude, seriam as comunidades localizadas em altitudes acima de 1.800m. Por último, SEMIR (1994) sugere os termos “complexos rupestres de quartzito” e “complexos rupestres de granito” para a vegetação do Espinhaço e da Mantiqueira, respectivamente, alegando que ambas as formações são rupestres, mas diferem-se quanto a litologia predominante.

O surgimento de novas propostas de classificação acompanhou a evolução do conhecimento sobre estes ecossistemas. A medida que novas áreas foram sendo pesquisadas, notou-se a necessidade da individualização de formações diferentes quanto a aspectos florísticos, e quanto a aspectos do meio físico, como litologia. Termos como "campos", "montanos", "de altitude" e "rupestre" tornaram-se pouco apropriados para a diferenciação entre estas formações e outras formações e para a estratificação das formações sobre diferentes litologias. O termo "Complexos Rupestres" sugerido por SEMIR (1994) parece mais apropriado, primeiro por utilizar o termo "Complexo" que permite considerar todas as formações vegetais associadas aos campos, como as matas nebulares, os

ambiente hidromórficos , os escrubes (matas anãs) e o estrato rupícola, e segundo por indicar a presença de afloramento de rocha, comuns tanto em áreas de quartzito como sem áreas de rochas ígneas. No presente trabalho utilizar-se-á o termo Complexos Rupestres de Altitude (CRA) por considerar-se importante separar as áreas altimontanas de outros complexos rupestres como, por exemplo, os que ocorrem em ambiente costeiro e os que ocorrem associados a caatinga. Observa-se que o termo "Altitude" não define uma cota mínima para a ocorrência desta formação, mas apenas uma indicação de que estes ecossistemas ocupam as posições mais elevadas da paisagem regional, em cotas variando de 1000m a mais de 2500 m de altitude no Espinhaço e na Mantiqueira.

2.1.2. Características, ocorrência e distribuição geográfica da áreas de vegetação rupestre de altitude

No caso dos Complexos Rupestres de Altitude, o conceito de refúgio ecológico pode extrapolar os aspectos da flora por ser este um ecossistema singular também em relação à fauna, aos solos e a geomorfologia. VELOSO (1991) o definiu como um ecossistema relíquia, ecologicamente diferente do contexto geral da flora dominante. Este apresenta um elevado grau de endemismo e grande biodiversidade, ocupando as maiores altitudes das regiões de relevo montanhoso, sobre afloramentos rochosos ou solos rasos, arenosos, distróficos e escurecidos pelo acúmulo de matéria orgânica, sendo os organismos adaptados a situações de estresse como ventos incessantes, elevada insolação, grande variação da temperatura entre a noite e o dia e o déficit hídrico. Ocorrem ao longo das principais cadeias de montanhas do Brasil e, diferentemente de outras formações como a Floresta Amazônica e o Cerrado, não apresentam uma área “core” de distribuição, ocorrendo disjuntos, separados por vales, planaltos e bacias. A flora dos complexos rupestres de altitude é a com maior índice de endemismo dentre a flora brasileira e, segundo JOLY (1970), um maior número de endemismos é um índice seguro do longo tempo de isolamento que passaram tais comunidades. As barreiras geográficas que estão submetidas espécies representadas por populações disjuntas, se constituem em empecilhos para uma livre troca de material genético entre tais populações, favorecendo assim, o

processo de especiação que certamente levará ao endemismo. Dada sua importância ecológica, estas áreas foram consideradas de prioridade máxima para a conservação da biodiversidade (BIODIVERSITAS, 1999).

Estas formações se diferem quando ocorrem sobre diferentes litologias, devendo ser separados os complexos rupestres de altitude sobre rochas ígneas (granito/gnáisses) daqueles sobre rocha quartzítica e, daqueles sobre couraça laterítica. Os CRA sobre rochas ígneas encontram-se na Serra da Mantiqueira e na Serra do Mar, dentro do domínio da Mata Atlântica. Na Mantiqueira predominam os granitos e os gnáisses, e rochas de grau metamórfico intermediário, como migmatitos. Estas rochas apresentam as mais diversas feições ocorrendo materiais desde leucocráticos, pobres em minerais ferromagnesianos, como os que ocorrem na Mitra do Bispo (Sul de MG), até materiais melanocráticos, como em partes da Serra do Brigadeiro. Ocorrem também algumas áreas de quartzito em menor escala, como no Ibitipoca, onde ocorre associado ao xisto (DIAS, 2000). No Caparaó e na Serra do Brigadeiro, predominam os migmatitos, sendo comuns veios de quartzo, que dependendo de sua extensão podem influenciar os solos e o ambiente em escala local, como observado em todas as áreas estudadas na Serra do Brigadeiro. No Itatiaia, ocorre o granito na parte mais baixa do parque, e rochas alcalinas, como sienitos, nas partes altas (ex. Pico das Agulhas Negras), que são rochas pobres em sílica e ricas em feldspato (RADAMBRASIL, 1983).

Os CRA sobre crostas lateríticas (laterita) são encontrados no Quadrilátero Ferrífero, normalmente associados ao Cerrado. No Quadrilátero Ferrífero ocorrem os afloramentos de canga laterítica, que não são rochas propriamente ditas, mas sim formações pedogênicas, onde ocorreu a remoção de sílica e concentração de ferro a partir de material originado do itabirito. Nesta área, ocorrem também cristas de quartzito associado aos itabiritos que resistiram ao intemperismo (VARAJÃO, 1991).

Os CRA sobre quartzito ocorrem ao longo do Espinhaço, na Chapada dos Veadeiros, na Chapada dos Guimarães, no norte de Roraima e em outras ocorrências isoladas de quartzito como Serra da Canastra e Ibitipoca. Os CRA sobre quartzito estão normalmente associados ao Cerrado, como o caso da Serra do Cipó, mas também podem ocorrer associados à Caatinga como na Chapada

Diamantina (BA) ou até mesmo com a Floresta Estacional Semidecidual, como no Ibitipoca .

2.2. Definição das tipologias vegetais

As tipologias vegetais foram definidas como estrato rupícola sobre laterita, estrato rupícola sobre quartzito, estrato rupícola sobre rocha ígnea, estrato herbáceo (campo) sobre quartzito, estrato herbáceo (campo) sobre rocha ígnea e estrato subarbustivo-arbóreo (mata) sobre rocha ígnea. A separação da vegetação em função da litologia se faz necessária uma vez observadas algumas diferenças florísticas e fisionômicas entre as tipologias sobre diferentes rocha e conseqüentemente sobre solos com características distintas.

2.2.1. Estrato rupícola sobre laterita

Esta formação corresponde aos “Campos Ferruginosos” de RIZZINI (1979), que em sua classificação distingue os campos de canga couraçada e os campos de canga nodular, sendo este primeiro aqui considerado como estrato rupícola sobre lateritas. Os estratos rupícolas sobre laterita apresentam grandes peculiaridades em relação aos outros estratos rupícolas. Primeiro por não se tratar de uma rocha propriamente dita, mas sim um conglomerado formado pela união de concreções ferruginosas de formação pedológica. As concreções que afloram têm um aspecto poroso permitindo o crescimento de raízes no solo intersticial que se acumula. O resultado é uma vegetação arbustiva e subarbustiva espaçada em ilhas, ocorrendo *Lychnophora*, *Mimosa*, *Microlicia* e *Croton*, além de orquídeas rupícolas como *Laelia* e *Pleurotalis*. O aspecto fisionômico lembra o Cerrado com arbustos retorcidos e de casca grossa. Ocorrem ainda pequenas cactáceas digiformes, líquenes como *Cladonia* e observa-se a ausência de gramíneas (RIZZINI, 1979).

2.2.2. Estrato rupícola sobre quartzito

Os estratos rupícolas sobre quartzito apresentam inúmeros sítios microclimáticos, representados pelas fendas e pontões que a rocha quartzítica comumente apresenta, além de depressões onde há uma grande deposição de areia resultante da decomposição das rochas e matéria orgânica. Nesses estratos

predominam espécies epilíticas principalmente das famílias Orchidaceae (*Bulbophyllum ssp.*, *Pleurothallis ssp.*), Bromeliaceae (*Dyckia ssp.*, *Encolirium ssp.*), Araceae (*Anthurium ssp.*, *Phylodendron ssp.*) e Cactaceae (*Cereus ssp.*). Geófitas de rara beleza como *Sinningia ssp.* (Gesneriaceae) e *Hippeastrum ssp.* (Amaryllidaceae), também são encontradas. Arbustos e subarbustos, principalmente das famílias Velloziaceae, Asteraceae, Melastomataceae e algumas Poaceae de aproximadamente 1 metro de altura, fixam suas raízes nas fendas ou se aglomeram nas depressões (PEREIRA, 1994).

2.2.3. Estrato rupícola sobre rocha ígnea

Os estratos rupícolas sobre rochas ígneas apresentam geoformas mais arredondadas, sendo comuns os pães-de-açúcar, o que está relacionado a natureza mais homogênea da rocha. Na Serra do Brigadeiro ocorrem migmatitos que apresentam um certo bandeamento, alternando rocha de coloração mais clara, rica em feldspatos e quartzo, e bandas mais escuras, ricas em biotita e minerais ferromagnesianos. Quando o afloramento ocorre sobre bandas mais claras, os solos formados são areno-quartzosos, assemelhando-se aos encontrados no quartzito. Não é comum nos afloramentos sobre rocha ígnea a formação de grandes fendas, fraturas e pontões como no quartzito, mas em oposição a isso, ocorre a formação de "degraus" na rocha. Aqui, como no quartzito, os líquenes e as cianobactérias são os precursores do intemperismo biológico, seguido pelas briófitas que formam verdadeiros tapetes homogêneos. Espécies capazes de se estabelecer em pequenas manchas de solo, também podem atenuar os extremos microclimáticos e facilitar o ingresso daquelas menos tolerantes no sistema (RIBEIRO et al., 1999). Grupos de vegetais denominados formadores de "ilhas de solo", como por exemplo das famílias Cyperaceae (*Trileps*) e Velloziaceae (*Vellozia*, *Namuza*), são espécies pioneiras na colonização e propiciam suporte para os passos sucessionais, através de uma área de superfície de exploração para as espécies menos tolerantes, principalmente por aumentar a heterogeneidade do ambiente em termos de disponibilidade de água e suporte mecânico (MEIRELLES, 1996). Nessas unidades insulares são comuns as geófitas como *Mandevilla ssp.* e *Sinningia ssp.* e hemicriptófitas, como *Tibouchina ssp.* Ocorrem também vários subarbustos terófitos, principalmente da família

Asteraceae, além de Orchidaceae de extrema beleza como *Oncidium ssp.* e *Zigopetalum ssp.* Os gêneros epilíticos do quartzito se repetem aqui, porém, espécies de grande porte como as Bromeliaceae *Alcantarea ssp.* e *Vriesia ssp.*, só ocorrem sobre rocha ígnea.

2.2.4. Estrato herbáceo (Campos) sobre quartzito

Este estrato é predominantemente contínuo, herbáceo e graminóide, e aqui será resumidamente tratado como "campo". Apresenta-se formado especialmente por diversas espécies de Gramineae (ex.: *Panicum ssp.*, *Paspalum ssp.*), Cyperaceae (ex: *Lagenocarpus ssp.*), Eriocaulaceae (ex: *Syngonanthus ssp.*, *Paepalanthus ssp.*) e Xyridaceae (ex: *Xyris ssp.*), sendo essas duas últimas praticamente restritas aos CRA. Destacam-se alguns sub-arbustos isolados e por vezes agrupados em pequenas moitas esparsas, sendo comuns, Melastomataceae, Compositae, Malphiaceae, Euphorbiaceae, Myrtaceae, Ericaceae e Leguminosae (GIULIETTI, et. al., 1987). Ocorrem em grandes extensões na Serra do Cipó, na Chapada Diamantina e na Serra da Canastra.

Os campos sobre quartzito estão normalmente associados a áreas aplainadas e patamares estruturais, onde o solo é coberto por um pavimento detrítico de pequenos cascalhos de quartzo e ocasionalmente nódulos de ferro (petroplintita). Ocorrem por vezes áreas encharcadas, consideradas aqui como uma variação dos campos. Os campos encharcados apresentam espécies do campo graminóide e dependendo do grau de encharcamento até mesmo alguns arbustos. Destacam-se deste, porém, por apresentarem espécies características desses ambientes, especialmente das famílias Eriocaulaceae, Cyperaceae, Gramineae e as saprófitas Burmanniaceae, Lentibulariaceae e Droseraceae (GIULIETTI, et. al, 1987).

2.2.5. Estrato herbáceo (Campos) sobre rochas ígneas

Os campos sobre rochas ígneas ocorrem em pequenas extensões em ocasiões muito especiais onde se formam áreas aplainadas com solos arenosos. Na Mantiqueira ocorrem granitos leucocráticos, os quais apresentam um maior teor de sílica. Como resultado da degradação de rocha, por vezes são formados pediplanos cobertos por camada arenosa, predominantemente quartzosa. Nestes

casos formam-se campos que se assemelham aos encontrados sobre quartzito, ocorrendo os Neossolos Litólicos distróficos. Da mesma forma, ocorrem na Serra do Caparaó pequenas áreas aplainadas cobertas por campos, porém, devido ao maior acúmulo de matéria orgânica em função das elevadas altitudes, são formados os Organossolos. É comum na Serra do Brigadeiro (Mantiqueira) que os campos se apresentem em áreas disjuntas, formando mosaicos com as áreas de afloramento rochoso. São comuns as famílias Poaceae (p.ex. *Axonopus ssp.*), Cyperaceae (*Rhynchospora ssp.*), Eriocaulaceae (*Paepalanthus ssp.*), Xyridaceae (*Xyris ssp.*), além de pequenos arbustos da mata como das famílias Compositae (*Bacharis ssp.* e *Eupatorium ssp.*), Verbenaceae (*Lippia ssp.*) e Euphorbiaceae (*Croton ssp.*).

Nos complexos sobre rochas ígneas, onde o teor de carbono do solo é em média maior que no quartzito, solos hidromórficos estão relacionados a solos orgânicos. No Itatiaia ocorrem imensos charcos, de natureza estrutural, onde o solo é constituído de material orgânico bastante humificado assentado sobre o saprolito do sienito. Na Mantiqueira ocorrem pequenas manchas de Gleissolos Melânicos em áreas encharcadas, onde há o predomínio de Cyperaceae, Poaceae, Eriocaulaceae e demais famílias saprófitas presentes no quartzito, além de briófitas e líquenes com *Cladonia ssp.* com capacidade de reter grandes quantidades de água. Estes apresentam horizonte Glei que indica hidromorfismo e remoção do ferro.

2.2.6. Estrato subarbustivo-arbóreo (Mata) sobre rochas ígneas

Na Mantiqueira, observa-se que, à partir de uma cota altimétrica que varia de 1700 à 2100 m, nos declives e nos platôs, a Floresta Altimontana começa a ceder lugar a uma vegetação "savanóide" (FERRI, 1980). Esse estrato, de constituição subarbustivo arbórea, não ultrapassa oito metros de altura e se enquadra na categoria "Scrub" ou "Ticket", proposta por RIZZINI (1979). Este estrato aqui resumidamente tratado como "mata", é considerado como parte do Complexo Rupestre de Altitude por estar sobre solos que apresentam maior correlação com os solos sobre os campos, que com os solos ocupados pelas Florestas Altimontanas que compõem a vegetação do entorno. Além disso, o piso destas matas é coberto por um estrato herbáceo denso, com pteridófitas e líquens.

O epifitismo ocorre, pode-se encontrar troncos repletos de *Sophranites ssp.* e *Tilladisia ssp.* Porém, há um forte recuo das demais angiospermas epifíticas e das lianas presentes na formação Altimontana (FERRI, 1980). Ocorrem predominantemente nessa tipologia, subarbustos, arbustos e árvoretas, densamente dispostos, das famílias Compositae (ex. *Verbesina ssp.*) Melastomataceae (*Microlicia ssp.* e *Miconia ssp.*), além de elementos da flora dominante do entorno. Estas matas estão associadas aos complexos rupestres que ocorrem em regiões mais úmidas e a solos menos rasos e menos arenosos, sendo comuns na Mantiqueira.

2.2.7. Outras tipologias vegetais

Ao longo das linhas de drenagem, especialmente sobre o quartzito, ocorrem formações florestais ciliares. Estas formações penetram as áreas de complexo rupestre de altitude, por vezes abrigando espécies deste ecossistema. Os solos geralmente são compostos por resíduos vegetais pouco decompostos sobre a rocha ou sobre uma delgada camada de solo rico em matéria orgânica humificada.

2.3. Descrição das amostras

Foram coletadas 72 amostras de horizontes superficiais e 10 amostras de horizontes subsuperficiais, de forma a representar os principais solos de áreas de vegetação rupestre de altitude na Serra do Espinhaço e na Serra da Mantiqueira (Quadro 1). Todas as amostras foram obtidas em unidades de conservação entre parques nacionais e estaduais, áreas de proteção ambiental e reservas particulares (Figura 1).

Os solos dos quais foram obtidas as amostras foram classificados até o terceiro nível categórico, conforme o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 1999). Os horizontes coletados foram identificados segundo os critérios para definição de horizontes diagnósticos, ocorrendo horizontes A húmico, A moderado, B espódico e horizontes O. Foram também coletadas amostras de serrapilheira. As amostras de horizontes superficiais (n = 72) foram classificadas quanto a tipologia vegetal e a litologia para um estudo de correlação entre estas características e os atributos pedológicos (Quadro 2).

Quadro 1. Unidades de conservação, município da sede, serra e bioma dominante da região nas quais foram obtidas as amostras de solo

Código da	nº	Unidade de Conservação	Município	Serra	Bioma dominante
CD	1	P. N. da Chapada Diamantina	Palmeiras BA	Espinhaço	Caatinga
DI	2	APA de Diamantina	Diamantina MG	Espinhaço	Cerrado
CP	3	P. N. da Serra do Cipó	Conceição do Mato Dentro MG	Espinhaço	Cerrado
AS	4	APA Sul	Belo Horizonte MG	Espinhaço	Cerrado
IC	5	P. E. do Itacolomi	Ouro Preto MG	Espinhaço	Cerrado
CA	6	P. N. do Caparaó	Alto Caparaó MG	Mantiqueira	Mata Atlântica
SB	7	P. E. da Serra do Brigadeiro	Fervedouro MG	Mantiqueira	Mata Atlântica
MB	8	RPPN da Mitra do Bispo	Bocaina de Minas MG	Mantiqueira	Mata Atlântica
IB	9	P. E. do Ibitipoca	Lima Duarte MG	Mantiqueira	Cerrado/Mata Atlântica
IT	10	P. N. do Itatiaia	Itamonte MG	Mantiqueira	Mata Atlântica

PN - Parque Nacional, PE - Parque Estadual, RPPN – Reserva Particular de Proteção à Natureza, APA – Área de Preservação Ambiental.



Figura 1. Unidades de conservação ao longo do Espinhaço e da Mantiqueira com áreas de Complexos Rupestres de Altitude (índice no Quadro 1)

Quadro 2. Tipologia vegetal, litologia e classificação dos solos em áreas de complexos rupestres de altitude

Código	horizonte	cor	prof (cm)	classificação	tipologia vegetal	litologia
CA1	Orgânico	10YR 2/1	0-18	Organossolo Mésico sáprico	campo	rocha ígnea
CA2	A húmico	10YR 1,5/1	0-20	Cambissolo Húmico distrófico	campo	rocha ígnea
CA2B	AB ²	10YR 2/2	28-38			
CA3	Orgânico	10YR 1,5/1	0-22	Organossolo Mésico sáprico	rupestre	rocha ígnea
CA4	Orgânico	10YR 2/1	0-20	Organossolo Mésico sáprico	rupestre	rocha ígnea
CA5	Orgânico	10YR 1,5/1	0-12	Neossolo Litólico histórico	rupestre	rocha ígnea
CA6	Orgânico	10YR 1/1	0-25	Organossolo Mésico sáprico	rupestre	rocha ígnea
CD1	Orgânico	G 2/0	0-9	Afloramento rochoso	rupestre	quartzito
CD2	A húmico ¹	G 2/0	0-15	Neossolo Litólico húmico	mata	quartzito
CD3	A	7,5YR 3/1	0-8	Neossolo Litólico psamítico	campo	quartzito
CD4	A	G 2,5/0	0-10	Afloramento rochoso	rupestre	quartzito
CD6	Orgânico	G 2/0	0-13	Neossolo Litólico histórico	rupestre	quartzito
CD7	Serrapilheir	G 2/0	0-15	Neossolo Litólico histórico	rupestre	quartzito
CP1	A	10YR 3/1	0-8	Afloramento rochoso	rupestre	calcereo ³
CP2B	B espódico	2,5Y 2,5/1	20-35	Espodossolo Cárbico órtico	campo	quartzito
CP3	A	2,5Y 3/1	0-15	Neossolo Litólico distrófico	campo	quartzito
CP4	A	10YR 4/2	0-20	Neossolo Litólico distrófico	campo	quartzito
CP6	A	10YR 3/2	0-15	Neossolo Litólico distrófico	campo	quartzito
CP7B	B espódico	2,5Y 3/1	15-40	Espodossolo Ferrocárbico órtico	campo	quartzito
CP8	A húmico	G 2,5/0	0-21	Neossolo Litólico húmico	campo	quartzito
CP9	A húmico ¹	10YR 2/1	0-16	Neossolo Litólico húmico	campo	quartzito
DI1	A húmico ¹	G 2/0	0-15	Neossolo Litólico húmico	rupestre	quartzito
DI2	Orgânico	G 2/0	0-12	Neossolo Litólico histórico	rupestre	quartzito
DI3	A	2,5Y 3/1	0-8	Espodossolo Cárbico órtico	campo	quartzito
DI3B	B espódico	2,5Y 2,5/1	25-40			
IB1	Orgânico	G 1/0	0-40	Organossolo Háptico sáprico	rupestre	quartzito
IB2	A húmico	G 2,5/0	0-20	Neossolo Litólico húmico	mata	quartzito
IB3	A húmico ¹	G 2,5/0	0-15	Neossolo Litólico húmico	mata	quartzito
IB4B	B espódico	2,5Y 4/1	15-25	Espodossolo Cárbico órtico	campo	quartzito
IB5	A húmico ¹	G 2,5/0	0-8	Neossolo Litólico húmico	mata/cam	quartzito
IB6	Orgânico	G 1,5/0	0-30	Organossolo Mésico sáprico	campo	quartzito
IB7	A	10YR 3/1	0-8	Afloramento rochoso	campo	quartzito
IB8	A	10YR 3/1	0-12	Cambissolo Háptico Tb distrófico	mata	xisto ³
IB8B	AB ²	10YR 3/2	40-60			
IB9	A	10YR 3/1	0-20	Espodossolo Ferrocárbico órtico	campo	quartzito
IB9B	B espódico	10YR 2/1	35-55			
IB10	A húmico ¹	2,5Y 2/1	0-18	Espodossolo Ferrocárbico órtico	campo	quartzito
IB10B	B espódico	2,5Y 2,5/1	40-55			
IB11	Orgânico	G 2/0	0-30	Organossolo Mésico sáprico	campo	quartzito
IC2	A húmico	7,5YR 2,5/1	0-20	Espodossolo Ferrocárbico órtico	campo	quartzito
IC2B	B espódico	7,5YR 3/1	20-30			

IC3	A húmico ¹	10YR 3/1	0-6	Afloramento rochoso	campo	quartzito
IC4	A húmico ¹	10YR 2/1	0-15	Neossolo Litólico húmico	campo	quartzito
IC6	A húmico	G 2,5/0	0-22	Neossolo Litólico húmico	campo	quartzito
IC7	Orgânico	G 1/0	0-25	Organossolo Mésico sáprico	rupestre	quartzito
(continuação)						
IT1	A	10YR 2,5/2	0-15	Cambissolo Háptico aluminico	mata	rocha ígnea
IT2	A húmico	10YR 2/1	0-35	Neossolo Litólico húmico	campo	rocha ígnea
IT3	Orgânico	10YR 2/1	0-25	Cambissolo Hístico aluminico	mata	rocha ígnea
IT4	Orgânico	10YR 1/1	0-28	Cambissolo Hístico aluminico	mata	rocha ígnea
IT5	A	10YR 3/2	0-15	Neossob Litólico distrófico	camp	rocha ígnea
IT6	Orgânico	10YR 1,5/1	0-25	Organossolo Mésico sáprico	campo	rocha ígnea
IT7	Orgânico	10YR 1/1	0-35	Organossolo Mésico sáprico	campo	rocha ígnea
IT8	Orgânico	10YR 1,5/1	0-12	Neossolo Litólico hístico	rupestre	rocha ígnea
IT9	Orgânico	10YR 1/1	0-26	Organossolo Mésico sáprico	campo	rocha ígnea
AS1	A	10R 2,5/2	0-6	Afloramento rochoso	rupestre	laterita
AS2	A	10R 2,5/1	0-12	Neossolo Litólico distrófico	rupestre	laterita
AS3	A	10R 2,5/2	0-15	Neossolo Litólico distrófico	rupestre	laterita
AS4	A	2,5Y 3/2	0-8	Afloramento rochoso	rupestre	quartz/later
AS5	A	2,5Y 3/2	0-6	Afloramento rochoso	rupestre	quartz/later
AS6	A	10R 3/2	0-8	Afloramento rochoso	rupestre	laterita
AS7	A	10R 2,5/1	0-8	Afloramento rochoso	rupestre	laterita
AS8	A	10R 2,5/2	0-8	Afloramento rochoso	rupestre	laterita
SB1	A húmico ¹	2,5Y 2/1	0-18	Cambissolo Húmico distrófico	mata	rocha ígnea
SB2	A húmico	5Y 2/1	0-22	Cambissolo Húmico distrófico	mata	rocha ígnea
SB3	A húmico ¹	2,5Y 2/1	0-15	Neossolo Litólico húmico	campo	rocha ígnea
SB4	A húmico ¹	2,5Y 2/1	0-16	Neossolo Litólico húmico	campo	rocha ígnea
SB5	A húmico ¹	5Y 2/1	0-18	Neossolo Litólico húmico	mata	rocha ígnea
SB6O	Serrapilheir	5YR 2,5/1	0-15	Neossolo Litólico hístico	mata	rocha ígnea
SB6	A húmico ¹	G 2,5/0	15-28			
SB8	A húmico	10YR 2,5/1	4-25	Neossolo Litólico hístico	mata	rocha ígnea
SB9O	Serrapilheir	5YR 2/1	0-8	Neossolo Litólico hístico	mata	rocha ígnea
SB9	A húmico ¹	G 2,5/0	8-25			
SB10	A húmico ¹	2,5Y 2/1	0-12	Neossolo Litólico húmico	campo	rocha ígnea
SB12	Orgânico	G 2,5/0	0-8	Afloramento rochoso	rupestre	rocha ígnea
MB1	A húmico	G 2/0	0-21	Gleissolo Melânico distrófico	campo	rocha ígnea
MB2	A húmico ¹	G 2/0	0-18	Gleissolo Melânico distrófico	campo	rocha ígnea
MB4B	AB ²	10YR 2/1	60-80	Cambissolo Húmico aluminico	campo	rocha ígnea
MB5	Orgânico	10YR 1/1	0-23	Cambissolo Hístico aluminico	mata	rocha ígnea
MB6	A húmico	10YR 3/1	0-25	Cambissolo Húmico distrófico	campo	rocha ígnea
MB7	Orgânico	10YR 1,5/1	0-25	Cambissolo Hístico aluminico	mata	rocha ígnea
MB8	Orgânico	10YR 1,5/1	0-20	Cambissolo Hístico aluminico	mata	rocha ígnea
MB9	Orgânico	10YR 1,5/1	0-23	Cambissolo Hístico aluminico	mata	rocha ígnea

1- Embora não apresentem espessura mínima para serem definidos como horizontes húmicos, estas amostras foram assim denominadas por apresentarem elevados teores de carbono e características similares às encontradas em horizontes húmicos (Capítulo 2).

2 - Estes horizontes AB apresentaram feições de podzolização e portanto foram associadas aos horizontes espódicos.

3 - Amostras em áreas de transição de vegetação e/ou de litologia, não utilizadas nas análises estatísticas de agrupamento.

2.4. Caracterização dos solos

A densidade do solo foi determinada pesando-se um volume definido de terra fina seca ao ar. Foram determinadas as cores em terra fina seca e úmida utilizando-se a escala de cores de Munsell. Para fins de análise estatística, o matiz do solo foi convertido em valores de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7, referentes aos matizes G, 5Y, 2,5Y, 10YR, 7,5YR, 5YR, 2,5YR, 10R, respectivamente.

A análise granulométrica dos solos, quantificando as frações areia grossa, areia fina, e argila, foi realizada conforme EMBRAPA (1997), sendo a dispersão do solo promovida por agitação em coqueteleira em meio alcalino, sem proceder a destruição prévia da matéria orgânica. Os valores de silte, obtidos por diferença, não foram incluídos nas análises estatísticas.

O pH em água foi medido utilizando-se as proporções 1:2,5 (v/v) de solo:solução. O carbono orgânico total (COT) foi determinado pelo método de YOEMANS e BREMNER (1988) utilizando o ferroin como indicador. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} foram extraídos por solução de KCl 1 mol L⁻¹. Os teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} nos extratos foram determinados por espectrometria de absorção atômica.

O ferro em minerais de baixa cristalinidade foi extraído por oxalato (Fe_{oxal}) e o ferro na forma cristalina foi extraído pelo método do Ditionito-Citrato-Bicarbonato (Fe_{DCB}), conforme McKEAGUE e DAY (1966), utilizando-se 0,5 g de terra fina. A determinação de Fe nos extratos foi feita por espectrometria de absorção atômica.

O teor de cada fração húmica foi determinado segundo a técnica de fracionamento quantitativo de substâncias húmicas modificado por BENITES et al. (2000). Na extração dos ácidos húmicos e fúlvicos, foi empregada solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. A determinação quantitativa de carbono nos extratos das frações ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina foi feita segundo método de YOEMANS e BREMNER (1988). Obtiveram-se os valores absolutos de cada fração, em grama de carbono por quilograma de solo, e o percentual de cada uma em relação à soma. Foram calculadas as relações entre as frações ácidos húmicos e ácidos fúlvicos (FAH:FAF) e a relação entre as frações solúveis no extrato alcalino (FAF + FAH) e o resíduo (humina), obtendo-se o índice (EA:H). Para as

amostras com teores de humina menores que 10 dag kg^{-1} , foi atribuído o valor máximo de 7,0 à relação EA:H.

2.5. Análise discriminante

Foram arranjadas matrizes (variáveis representam as colunas e as amostras representam as linhas) com as características pedológicas dos horizontes orgânicos superficiais ($n = 26$), usando as variáveis de cor (valor, croma e matiz), de caracterização química (C, pH, Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe, Mn, Fe_{DCB} e $\text{Fe}_{\text{oxal.}}$) e densidade (Ds), e uma outra matriz dos horizontes minerais superficiais ($n = 46$), com as mesmas variáveis além das variáveis da análise textural (AG, AF e ARG).

Foi adicionada a cada matriz, uma coluna com a variável de agrupamento por tipologia vegetal e litologia, não sendo incluídas as amostras em áreas de transição (Quadro 2). O agrupamento das amostras, quanto à cobertura vegetal e litologia foi testado aplicando-se a análise discriminante às matrizes de atributos pedológicos dos horizontes orgânicos e dos horizontes minerais, separadamente. O modelo permitiu a seleção dos atributos do solo de maior importância na discriminação dos diferentes grupos de tipologia vegetal pré definidos. A partir destes atributos foram geradas variáveis discriminantes (VD), que são variáveis canônicas, representadas como uma função composta de todos os atributos selecionados, e que indicam as direções de máxima discriminação entre grupos, concentrando um máximo de informação e eliminando redundâncias, sendo ortogonais entre si (MANLY, 1994). Para cada grupo e tipologia vegetal foi calculado um centróide, representando a média do grupo no espaço multidimensional, e a individualização dos grupos testada pela distância de Mahalanobis entre seus centróides. A regra de agrupamento das amostras foi baseada na distância de Mahalanobis entre estas e os centróides de diferentes grupos, calculando-se a partir desta distância, a probabilidade da amostra pertencer a um determinado grupo. As amostras foram consideradas corretamente classificadas quando a probabilidade desta pertencer ao grupo, pré definido pela

variável de agrupamento, superou a probabilidade desta pertencer a qualquer um dos demais grupos (JENNRICH, 1977). Para a análise discriminante utilizou-se o pacote computacional Statistica para Windows (STATSOFT, 1999)

3. Resultados e discussão

3.1. Características gerais dos solos

Em virtude das elevadas altitudes e do relevo movimentado, estas áreas apresentam um alto índice de erosão, e afloramentos rochosos podem ser constantemente observados. Onde existe solo, este é bastante delgado, por vezes formado apenas por uma camada orgânica sobre a rocha (Quadro 2). Mesmo com sua pouca espessura, os solos nas áreas altimontanas exercem um importante fator de controle da vegetação. Enquanto nas formações rupestres a cobertura vegetal é esparsa e de baixo porte, a medida que o solum se torna mais espesso, gramíneas e outras plantas herbáceas passam a ocupar a paisagem. Fragmentos de vegetação subarbustiva-arbórea (escrubes e matas) ocorrem sobre solos mais espessos (cerca de 1 m de profundidade) e um pouco menos arenosos.

Todos estes solos têm em comum a pobreza de nutrientes, matizes amarelados, textura arenosa, elevados teores de alumínio trocável e a cor escura nos horizontes superficiais, causada pelo acúmulo de matéria orgânica (Quadros 2 e 3). A pobreza nutricional é devida às elevadas perdas que o sistema sofre por lixiviação, uma vez observados o relevo movimentado e a pouca espessura do solum. Além disso, observa-se a pobreza do material de origem, especialmente nas áreas de quartzito.

Grande parte destes solos está submetida ao processo de ferrólise. Em virtude da superficialidade da rocha e das chuvas abundantes, alguns solos ficam encharcados durante período suficiente para que ocorra a redução do ferro, reação esta favorecida pela grande concentração de matéria orgânica (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1989). Uma vez reduzido, o Fe^{2+} satura o complexo de troca deslocando os demais nutrientes retidos, os quais são lixiviados do sistema (BRINKMAN, 1979). Este fato pode ser evidenciado pelos teores de Fe extraído pelo KCl que em muitos casos supera os teores de Ca^{+2} e Mg^{2+} somados (Quadro 3). Quando a condição oxidante retorna, pelo

ressecamento do solo, o Fe^{2+} oxida, precipitando-se na forma de ferridrita e outros oxi-hidróxidos de ferro de baixa cristalinidade, formando coberturas avermelhadas no contato entre o solo e a rocha, ou mesmo dentro do perfil. O alumínio (Al^{3+}) passa a ser o íon predominante no complexo de troca, especialmente ligado às cargas de origem orgânica (BENITES, 1998).

Quadro 3. Características químicas e análise textural de solos de áreas de Complexos Rupestres de Altitude

	AG	AF	SIL	ARG	Ds	COT	pH	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Fe	Mn	Fe_{DCB}	Fe_{OX}	$\text{Fe}_{\text{O/D}}$
	-----%-----				g cm^{-3}	mg g^{-1}		cmol kg^{-1}			mg kg^{-1}		mg g^{-1}		
CA1	33	35	15	17	0,57	190	5,19	0,3	0,2	5,6	21	15	28,2	5,9	0,21
CA2	47	27	12	14	0,94	70	5,08	0,1	0,1	4,4	11	1	15,0	5,3	0,36
CA2B	35	41	11	13	1,02	46	5,23	0,0	0,0	2,2	6	0	34,1	12,6	0,37
CA3	31	39	15	15	0,56	154	5,29	0,3	0,3	4,5	11	4	11,2	4,6	0,41
CA4	31	34	24	11	0,72	114	4,88	0,1	0,1	5,8	39	14	24,7	6,0	0,24
CA5	35	32	22	11	0,51	164	5,28	0,2	0,1	3,0	40	2	14,1	2,8	0,20
CA6	33	34	16	17	0,65	194	4,50	0,3	0,3	10,5	48	10	31,2	16,2	0,52
CD1	68	18	9	5	0,68	116	3,70	0,6	0,7	1,4	12	4	0,3	0,3	0,96
CD2	67	18	6	9	0,79	110	3,93	0,9	0,6	1,1	18	14	0,6	0,3	0,45
CD3	80	11	5	4	1,26	14	4,28	0,1	0,2	0,1	7	1	0,3	0,3	1,06
CD4	70	23	3	4	1,12	37	3,88	0,1	0,2	0,4	7	1	0,2	0,2	1,18
CD6	65	17	9	9	0,64	118	3,59	0,5	0,7	2,5	10	8	0,3	0,3	1,15
CD7	nd	nd	nd	nd	0,45	274	3,68	1,0	0,7	6,0	40	16	1,3	0,6	0,45
CP1	10	38	32	20	0,87	27	5,29	0,6	0,5	0,4	5	20	9,8	1,6	0,16
CP2B	11	74	9	6	1,15	13	4,28	0,0	0,0	5,7	14	0	1,1	0,7	0,64
CP3	23	50	16	11	1,11	12	4,77	0,1	0,1	1,9	8	0	0,5	0,3	0,67
CP4	25	51	14	10	0,92	21	4,50	0,1	0,1	2,9	50	2	3,9	1,1	0,29
CP6	18	50	23	9	0,99	22	4,57	0,0	0,0	2,5	29	0	2,7	2,1	0,77
CP7B	8	71	16	5	1,11	8	4,33	0,0	0,0	5,2	18	0	2,3	2,3	0,98
CP8	7	58	25	10	0,87	60	4,61	0,1	0,1	2,0	7	3	0,7	0,5	0,75
CP9	12	44	18	26	0,78	57	4,74	0,0	0,1	5,0	21	1	40,7	6,2	0,15
DI1	22	63	8	7	0,86	65	4,01	0,0	0,1	4,2	18	2	0,6	0,3	0,58
DI2	39	46	6	9	0,70	115	3,88	0,1	0,1	3,2	16	1	0,6	0,3	0,51
DI3	8	83	6	3	1,32	8	4,41	0,0	0,0	0,6	12	1	1,2	0,8	0,68
DI3B	8	87	1	4	1,30	5	4,16	0,0	0,0	1,8	7	0	0,9	0,8	0,94
IB1	nd	nd	nd	nd	0,51	440	3,46	0,0	0,6	39,9	41	2	2,2	1,5	0,68
IB2	79	8	5	8	1,08	38	3,48	0,0	0,1	3,2	19	1	0,6	0,3	0,54
IB3	79	6	6	9	1,09	67	3,97	0,0	0,1	10,3	20	1	0,7	0,8	1,07
IB4B	94	3	0	3	1,32	3	4,37	0,0	0,0	0,3	4	0	0,1	0,1	1,25
IB5	72	14	8	6	0,96	86	3,46	0,4	0,4	4,0	11	5	0,6	0,4	0,64
IB6	63	12	6	19	0,64	169	3,98	0,2	0,2	14,8	22	4	1,4	1,2	0,83
IB7	67	13	9	11	0,92	38	4,54	0,0	0,1	4,4	93	10	6,1	3,9	0,65
IB8	79	8	1	12	1,24	16	4,35	0,0	0,0	3,0	21	1	4,5	0,7	0,15
IB8B	60	13	7	20	1,29	12	4,73	0,0	0,0	2,4	5	0	7,8	1,5	0,19
IB9	62	24	6	8	1,25	13	4,52	0,0	0,0	3,3	11	0	2,4	2,0	0,83

IB9B	78	10	3	9	1,21	12	4,95	0,0	0,0	3,3	3	0	3,0	3,2	1,08
IB10	67	8	5	20	1,10	31	4,61	0,0	0,1	5,2	42	1	5,8	3,0	0,52
IB10B	77	6	5	12	1,20	23	4,64	0,0	0,0	4,0	5	0	4,6	2,3	0,51
IB11	70	12	9	9	0,97	98	3,76	0,0	0,1	16,6	25	1	0,9	0,7	0,71
IC2	58	25	6	11	1,11	30	4,41	0,2	0,1	3,0	58	22	7,3	3,1	0,43
IC2B	64	27	3	6	1,27	12	4,45	0,0	0,0	1,9	21	1	6,3	3,9	0,63
IC3	57	40	0	3	1,28	15	4,42	0,1	0,1	0,4	8	7	0,5	0,3	0,53
(continuação)															
IC4	59	32	5	4	1,13	22	4,57	0,0	0,1	1,4	35	3	1,6	0,9	0,59
IC6	66	22	6	6	0,81	57	4,01	0,1	0,1	1,9	30	1	0,7	0,5	0,74
IC7	58	32	5	5	0,73	178	3,85	0,3	0,7	14,3	13	12	0,9	1,9	2,06
IT1	42	22	10	26	0,88	57	4,19	0,1	0,4	11,4	86	19	8,1	2,9	0,36
IT2	36	26	16	22	0,93	51	4,74	0,1	0,1	7,1	15	7	3,0	2,4	0,82
IT3	42	23	17	18	0,79	157	3,85	0,0	0,3	23,3	185	6	16,8	8,5	0,50
IT4	41	30	14	15	0,82	122	4,27	0,0	0,1	16,2	15	3	28,2	9,3	0,33
IT5	42	24	13	21	0,94	26	4,69	0,0	0,1	6,7	13	2	5,8	2,4	0,42
IT6	34	21	30	15	0,71	146	4,83	0,1	0,2	14,0	24	14	13,4	5,0	0,38
IT7	57	12	18	13	0,69	173	4,97	0,5	0,3	11,9	22	56	16,6	5,8	0,35
IT8	54	13	20	13	0,67	123	5,07	0,2	0,2	6,7	4	183	11,5	3,2	0,27
IT9	63	10	12	15	0,80	111	5,24	0,0	0,1	9,0	12	7	33,3	5,2	0,16
AS1	79	4	12	5	1,18	30	4,54	0,2	0,1	1,2	18	22	120,1	0,8	0,01
AS2	41	16	28	15	1,06	62	4,80	1,7	0,6	0,3	18	175	155,5	1,5	0,01
AS3	77	3	12	8	1,35	55	4,60	0,3	0,2	0,8	10	88	130,0	1,7	0,01
AS4	25	24	29	22	0,79	33	4,77	0,2	0,1	3,1	8	15	10,1	1,3	0,13
AS5	38	11	33	18	0,76	30	4,78	0,2	0,1	3,6	7	8	10,9	2,3	0,21
AS6	56	12	17	15	1,43	46	3,95	0,1	0,1	1,5	28	14	140,3	1,4	0,01
AS7	82	4	7	7	1,71	32	4,28	0,1	0,1	0,9	37	6	102,7	2,0	0,02
AS8	74	4	15	7	1,21	44	4,62	0,2	0,1	0,6	24	11	81,9	1,6	0,02
SB1	43	22	21	14	0,97	69	4,59	0,3	0,3	4,4	41	7	11,2	5,2	0,46
SB2	44	29	19	8	0,74	63	4,18	0,3	0,3	2,4	50	7	2,3	1,1	0,47
SB3	51	23	14	12	0,77	71	4,50	0,2	0,2	5,1	45	2	1,8	1,0	0,58
SB4	46	22	23	9	0,83	47	4,16	0,1	0,1	5,1	62	4	2,1	1,4	0,65
SB5	57	26	11	6	0,88	65	3,73	0,2	0,2	1,7	21	2	0,9	0,3	0,39
SB6O	nd	nd	nd	nd	0,56	204	3,05	0,0	0,3	4,4	42	3	0,8	0,3	0,34
SB6	65	22	6	7	0,92	54	3,83	0,3	0,3	2,1	16	9	0,7	0,3	0,45
SB8	43	19	16	22	0,81	80	4,34	0,0	0,1	8,2	77	3	17,7	14,3	0,81
SB9O	nd	nd	nd	nd	0,38	289	4,61	4,5	0,7	4,0	31	184	3,2	1,4	0,42
SB9	32	35	23	10	0,87	49	4,28	0,2	0,1	4,4	65	7	2,0	1,8	0,91
SB10	43	26	18	13	0,75	36	4,62	0,1	0,1	3,1	21	7	1,0	0,6	0,61
SB12	53	22	15	10	0,68	92	4,40	0,3	0,3	6,7	116	8	2,4	2,2	0,89
MB1	51	30	10	9	0,94	54	4,74	0,1	0,1	5,2	15	5	8,0	3,9	0,49
MB2	65	20	1	14	0,96	57	5,18	0,1	0,1	3,9	6	1	2,8	1,4	0,51
MB4B	50	27	6	17	1,03	26	4,78	0,0	0,0	3,7	4	0	8,6	3,3	0,39
MB5	47	30	9	14	0,69	194	4,85	0,1	0,2	18,0	30	7	14,0	8,8	0,63

MB6	34	39	17	10	0,86	33	4,65	0,0	0,1	3,4	12	1	25,1	3,7	0,15
MB7	51	14	14	21	0,76	161	4,24	0,2	0,3	16,5	65	19	22,1	8,2	0,37
MB8	43	23	13	21	0,75	175	4,36	0,0	0,3	18,7	134	6	54,3	13,7	0,25
MB9	49	17	13	21	0,89	116	4,65	0,2	0,2	13,8	33	28	45,6	9,5	0,21

nd – análise textural não determinada por se tratarem de materiais com elevado teor de matéria orgânica

A maior parte da matéria orgânica ocorre na forma humificada, sendo os ácidos húmicos, a fração húmica predominante (Quadro 4). A fração ácidos fúlvicos apresenta a maior variação em termos percentuais entre as frações húmicas, ocorrendo desde teores muito baixos em alguns solos sobre quartzito até em teores próximos a 50% em alguns horizontes espódicos (Quadro 4). Estes teores de ácidos fúlvicos são superiores aos encontrados em outros solos tropicais (Benites et al., 2001), indicando uma grande mobilidade da matéria orgânica neste sistema. A relação entre as frações húmicas extraídas pela solução alcalina e a humina (relação EA/H) indica o predomínio de compostos orgânicos de menor peso molecular (Quadro 4).

Os teores de ácidos fúlvicos encontrados nos solos sobre rochas ígneas foram superiores aos encontrados nos solos sobre rocha quartzítica (Quadro 5). Estes compostos apresentam maior concentração de grupos funcionais que as demais frações húmicas, o que lhes confere maior polaridade e conseqüentemente maior solubilidade (STEVENSON, 1996). Durante o período chuvoso, quando se observa excesso hídrico, complexos organo-metálicos são iluviados do solo e carregados pelas águas formando os rios de águas pretas, principalmente nas áreas de solos derivados de rochas quartzíticas, comuns no Espinhaço. Na Mantiqueira, onde ocorrem solos menos arenosos derivados de rochas ígneas, embora ocorra a formação de matéria orgânica solúvel pela decomposição de resíduos vegetais, grande parte deste material é retido pela matriz argilosa permanecendo protegido no solo. Os solos agem como filtros retendo parte da matéria orgânica e dos nutrientes que por ela seriam carregados (McDOWELL e WOOD, 1984).

Quadro 4 Variáveis obtidas pelo fracionamento de substâncias húmicas dos solos sob diferentes litologias em Complexos Rupestres de Altitude.

amostra	FAF	FAH	H	COT	FAF	FAH	H	$\frac{FAH}{FAF}$	$\frac{EA}{H}$
	----- g C kg solo ⁻¹ -----				----- g C kg COT ⁻¹ -----				
CA1	36	73	79	190	19,3	38,7	42,0	2,0	1,4
CA2	18	33	19	70	25,6	47,4	27,0	1,9	2,7
CA2B	20	21	9	46	40,2	42,4	17,4	1,1	4,7
CA3	32	61	53	154	21,8	41,8	36,4	1,9	1,7
CA4	34	57	25	114	29,4	49,3	21,4	1,7	3,7
CA5	32	90	54	164	18,4	50,8	30,8	2,8	2,2
CA6	38	118	57	194	17,7	55,5	26,9	3,1	2,7
CD1	5	34	59	116	5,4	34,4	60,1	6,3	0,7
CD2	10	27	50	110	11,8	31,2	56,9	2,6	0,8
CD3	3	4	6	14	23,1	32,7	44,2	1,4	1,3
CD4	3	10	18	37	9,9	32,6	57,4	3,3	0,7
CD6	6	42	67	118	5,1	36,6	58,2	7,1	0,7
CD7	24	59	157	274	10,1	24,6	65,4	2,4	0,5
CP1	5	6	9	27	22,5	30,9	46,6	1,4	1,1
CP2B	2	8	2	13	15,3	65,6	19,2	4,3	4,2
CP3	2	4	6	12	18,7	31,9	49,5	1,7	1,0
CP4	4	5	11	21	22,0	24,3	53,7	1,1	0,9
CP6	5	5	6	22	29,7	31,5	38,8	1,1	1,6
CP7B	2	3	1	8	33,5	50,2	16,2	1,5	5,2
CP8	5	22	21	60	10,3	46,6	43,1	4,5	1,3
CP9	11	20	21	57	20,7	39,0	40,3	1,9	1,5
DI1	5	21	27	65	9,1	40,5	50,4	4,5	1,0
DI2	8	16	61	115	9,7	19,0	71,3	2,0	0,4
DI3	1	2	2	8	27,4	39,9	32,7	1,5	2,1
DI3B	1	4	0	5	19,7	73,6	6,7	3,7	13,9
IB1	11	326	162	440	2,3	65,3	32,5	28,9	2,1
IB2	4	16	14	38	11,1	47,6	41,3	4,3	1,4
IB3	7	45	18	67	9,4	65,0	25,6	6,9	2,9
IB4B	0	1	0	3	16,4	74,8	8,9	4,6	10,3
IB5	5	40	56	86	5,3	39,9	54,9	7,6	0,8
IB6	13	87	53	169	8,6	56,7	34,6	6,6	1,9
IB7	11	10	18	38	28,0	26,0	46,1	0,9	1,2
IB8	5	5	7	16	29,4	29,1	41,5	1,0	1,4
IB8B	3	3	2	12	38,5	37,2	24,4	1,0	3,1
IB9	3	4	6	13	25,9	30,3	43,8	1,2	1,3
IB9B	4	7	2	12	30,9	55,2	13,8	1,8	6,2
IB10	8	12	11	31	25,6	38,6	35,9	1,5	1,8
IB10B	4	8	4	23	23,9	52,4	23,8	2,2	3,2
IB11	9	58	26	98	9,5	62,6	27,9	6,6	2,6

IC2	4	9	10	30	18,2	37,6	44,2	2,1	1,3
IC2B	4	3	2	12	44,1	30,6	25,3	0,7	3,0
IC3	1	4	5	15	10,5	38,9	50,6	3,7	1,0
IC4	3	7	8	22	17,8	39,0	43,2	2,2	1,3
IC6	6	17	24	57	13,6	35,3	51,1	2,6	1,0
IC7	6	106	36	178	4,3	71,4	24,3	16,8	3,1
(continuação)									
IT1	14	15	17	57	29,5	33,5	37,0	1,1	1,7
IT2	11	13	11	51	31,9	37,0	31,1	1,2	2,2
IT3	30	52	42	157	24,5	41,5	34,0	1,7	1,9
IT4	27	55	26	122	25,3	50,4	24,3	2,0	3,1
IT5	7	6	7	26	36,0	28,7	35,3	0,8	1,8
IT6	29	55	38	146	23,4	45,3	31,2	1,9	2,2
IT7	36	53	46	173	26,8	39,2	34,0	1,5	1,9
IT8	26	38	44	123	23,9	35,3	40,8	1,5	1,4
IT9	29	45	26	111	29,2	45,2	25,6	1,6	2,9
AS1	6	6	14	30	22,6	24,4	53,0	1,1	0,9
AS2	10	15	31	62	17,1	27,6	55,4	1,6	0,8
AS3	6	8	15	55	21,1	27,0	51,9	1,3	0,9
AS4	7	7	15	33	23,7	23,3	53,0	1,0	0,9
AS5	7	8	12	30	27,9	28,5	43,6	1,0	1,3
AS6	10	9	20	46	26,2	23,8	50,0	0,9	1,0
AS7	4	8	14	32	16,8	29,2	54,0	1,7	0,9
AS8	9	11	19	44	23,1	29,3	47,7	1,3	1,1
SB1	13	17	32	69	21,1	26,7	52,2	1,3	0,9
SB2	8	18	23	63	16,1	36,0	47,9	2,2	1,1
SB3	9	23	43	71	12,3	30,2	57,5	2,5	0,7
SB4	6	17	17	47	15,5	42,1	42,4	2,7	1,4
SB5	11	15	33	65	18,1	26,2	55,7	1,4	0,8
SB6O	31	74	87	204	16,2	38,6	45,1	2,4	1,2
SB6	8	13	27	54	16,6	27,2	56,2	1,6	0,8
SB8	17	15	28	80	27,5	25,6	46,8	0,9	1,1
SB9O	48	68	130	289	19,4	27,7	52,9	1,4	0,9
SB9	6	17	24	49	12,8	36,1	51,1	2,8	1,0
SB10	5	15	11	36	16,5	47,4	36,1	2,9	1,8
SB12	15	39	33	92	17,3	44,9	37,7	2,6	1,7
MB1	10	27	14	54	19,3	52,7	27,9	2,7	2,6
MB2	9	27	16	57	17,9	51,5	30,6	2,9	2,3
MB4B	8	18	3	26	27,6	63,2	9,2	2,3	9,9
MB5	37	109	39	194	20,1	58,7	21,2	2,9	3,7
MB6	10	10	16	33	27,5	27,3	45,3	1,0	1,2
MB7	39	57	58	161	25,1	37,0	37,9	1,5	1,6
MB8	46	59	55	175	28,6	36,9	34,5	1,3	1,9
MB9	28	47	33	116	26,0	43,6	30,4	1,7	2,3

Quadro 5. Valores médios das variáveis obtidas pelo fracionamento de substâncias húmicas dos horizontes superficiais dos solos sob diferentes litologias em Complexos Rupestres de Altitude.

Litologia	FAF	FAH	H	COT	FAF	FAH	H	<u>FAH</u>	<u>EA</u>
-----------	-----	-----	---	-----	-----	-----	---	------------	-----------

	----- g C kg solo ⁻¹ -----				--- g C kg COT ⁻¹ ---			FAF	H
quartzito (n=32)	7	36	34	83	14,9	39,5	45,6	4,7	1,4
rochas ígneas (n=34)	22	42	37	111	22,3	39,9	37,9	1,9	1,8
laterita (n=6)	8	10	19	45	21,1	26,9	52,0	1,3	0,9

3.2. Organossolos

A matéria orgânica se acumula em virtude da condição desfavorável ao ataque por microorganismos. A falta de nutrientes e a toxidez por alumínio causam a redução das taxas de decomposição promovendo seu acúmulo. Isso cria um mecanismo que favorece a sustentação da vegetação, uma vez que a matéria orgânica acumulada no solo passa a agir na retenção de nutrientes e água, servindo de substrato para as plantas e complexando o Al³⁺, minimizando seu efeito fitotóxico. O estado de carbonização por efeito do fogo é outro importante fator na conservação da matéria orgânica, uma vez observadas estruturas fortemente condensadas e de alta estabilidade (Capítulo 2). Formam-se assim, horizontes com teores de carbono orgânico maior que 12 dag kg⁻¹, caracterizando horizontes orgânicos (EMBRAPA, 1999).

Quando ocorrem condições de baixa temperatura e alta umidade, como nas porções mais elevadas da Mantiqueira (acima de 2000m), ou quando por controle estrutural são formados ambientes mais hidromórficos favoráveis ao acúmulo de matéria orgânica, ocorrem os Organossolos. Estes solos estão associados às formações rupestres e aos campos graminóides em Complexos Rupestres de Altitude. Embora permaneçam encharcados durante a estação chuvosa, são completamente drenados durante a estação seca. Consistem em uma camada orgânica (horizonte O) mais espessa que 30 cm, repousando diretamente sobre a rocha (EMBRAPA, 1999).

O material orgânico apresenta alto grau de humificação, havendo o predomínio da fração ácidos húmicos, especialmente sobre quartzito, onde se assemelham a turfeiras (Quadro 4). Os ácidos húmicos são os responsáveis pela CTC e pela capacidade de retenção de água nestes solos, que contém pouca ou quase nenhuma argila. As amostras sobre quartzito apresentam baixos teores de Fe_{oxal} e elevados teores de Al trocável, destacando-se dos horizontes orgânicos

sobre rochas ígneas (Figura 2). Nas amostras sobre rochas ígneas ocorrem maiores concentrações de matéria orgânica solúvel na forma de ácidos fúlvicos (Quadro 5).

Pelas características do material orgânico, são classificados como sápricos, e diferem dos Organossolos Fólicos, formados por restos de serrapilheira semidecompostos, os quais constituem material fibrico (EMBRAPA, 1999). Desta forma, estes solos são classificados como Organossolo Mésico sáprico. Como o Sistema Brasileiro de Classificação de solos não contempla Organossolos em condições de altitude, com contato lítico e material sáprico, propõe-se a introdução do termo lítico para classificar os Organossolos associados a complexos rupestres de altitude no quarto nível categórico, procurando indicar a presença do contato lítico a menos de 50cm de profundidade, como já ocorre na classe dos Organossolos Fólicos.

3.3. Neossolo Litólico

Os Neossolos Litólicos são os solos predominantes nos complexos rupestres de altitude. Nas formações rupestres, estes solos ocorrem na forma de um horizonte A húmico diretamente assentado sobre a rocha, sendo classificados como Neossolos Litólicos Húmicos. Por vezes, embora este horizonte apresente cores típicas de horizontes A húmicos e teores de carbono superiores a 5 dag kg^{-1} , sua espessura é inferior a 20 cm, sendo então classificado como horizonte A moderado, e o solo, como Neossolo Litólico Distrófico (Quadro 2 - amostras SB3 e CP8). Contudo, o limite de 20 cm de espessura separa pedoambientes idênticos, tanto em termos pedológicos, quanto vegetacionais e ambientais. Sugere-se, portanto, a redução do limite para definição de horizonte A húmico para 10 cm, quando o teor de carbono for maior que 4 dag kg^{-1} e sobre contato lítico, da mesma forma como ocorre na definição de horizonte O húmico (EMBRAPA, 1999).

Nas áreas de campo em Complexos Rupestres de Altitude sobre quartzito, ocorrem patamares estruturais aplainados, onde o solo é coberto por um pavimento detrítico composto por pequenos cascalhos de quartzo e,

ocasionalmente, concreções de Fe (petroplintita). A análise textural mostra um alto percentual de areia (Quadro 3). Os solos são pobres em nutrientes, sem se observar um acúmulo expressivo de carbono. São classificados como Neossolos Litólicos Distróficos ou Psamíticos, dependendo da textura, formados por um horizonte A moderado sobre uma camada de até 50 cm de solo cascalhento e arenoso, sobre a rocha ou saprolito. Quando o solo, composto basicamente por areia quartzosa e cascalhos, é mais profundo que 50 cm ocorrem os Neossolos Quartzarênicos Órticos. Em condições de clima mais úmido, como na Mantiqueira, ocorrem os Neossolos Litólicos húmicos, que ao invés de um horizonte A moderado, apresentam um horizonte A húmico (Quadro 2).

O processo de eluviação de matéria orgânica e ferro é evidente pela observação de horizontes plácicos nos barrancos dos terços inferiores das encostas e também pelo capeamento das partículas de areia no contato entre o solos e a rocha. Em virtude da constatação de evidências de podzolização, propõe-se a adição do termo espódico, como já ocorre para os Neossolos Litólicos Húmicos, para classificar os demais Neossolos Litólicos no quarto nível catégorico.

Quando o horizonte orgânico não atinge a espessura de 30 cm, necessária para se caracterizar um Organossolo, então são classificados como Neossolos Litólicos Hísticos (Quadro 2). Estes solos estão associados aos Organossolos e sua composição orgânica é bastante semelhante, ocorrendo em mosaico de pequenas ilhas de vegetação nos afloramentos. O perfil IC7 tem composição orgânica semelhante à de uma turfeira, da mesma forma que os Organossolos sobre quartzito (Quadro 4).

Em outros casos, sob vegetação arbustiva ou arbórea, pode ocorrer o acúmulo de material vegetal pouco decomposto (fibrico) diretamente sobre a rocha, à semelhança do que ocorre nos Organossolos fólicos, porém com menor espessura. São formados Neossolos Litólicos Hísticos (perfil CD7), ou Neossolos Litólicos Húmicos com um horizontes orgânicos menos espessos que 20 cm (perfil SB9). Estes horizontes apresentam teores mais altos de Ca e Mg como resultado da ciclagem de nutrientes pela vegetação, distintamente do que ocorre

com outros materiais orgânicos encontrados em Complexos Rupestres de Altitude.

3.4. Cambissolos Hísticos

Ocorrem horizontes orgânicos associados a vegetação arbórea em áreas acima de 1700 m na Mantiqueira. Neste caso, o solum é mais espesso, permitindo o desenvolvimento de vegetação de maior porte, onde são encontrados os Cambissolos Hísticos. O material orgânico é fortemente humificado, sendo comuns fragmentos de carvão enterrados, indicando ação do fogo na área. Os teores de alumínio trocável são normalmente elevados conferindo caráter alumínico ao horizonte Bi, contemplado pela classificação do solo no terceiro nível categórico (Quadro 2). Estes horizontes orgânicos diferem dos demais horizontes orgânicos encontrados em áreas de Complexo Rupestre de Altitude por apresentarem elevados teores de Fe extraído pelo oxalato e de alumínio trocável, indicando a existência de uma matriz mineral, ainda que composta por minerais de baixa cristalinidade (Figura 2).

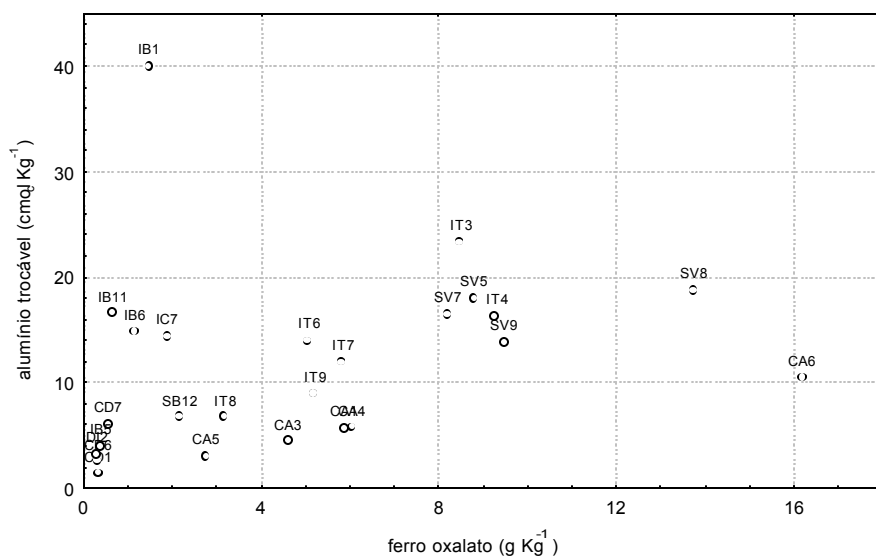


Figura 2. Gráfico entre os teores de ferro extraídos pelo oxalato e os teores de alumínio trocável de todos os horizontes orgânicos amostrados em Complexos Rupestres de Altitude (n=26).

Evidências de podzolização, relacionadas a constituição da fração orgânica, como as elevadas relações EA:H, são observadas nos horizontes subsuperficiais

destes solos (Quadro4). Contudo, não há diferenciação de horizontes a ponto de caracterizar um B espódico. Por isso, sugere-se a classificação destes solos como espódicos, no quarto nível categórico.

3.5. Espodossolos

Na maioria dos perfis estudados foram observadas evidências da ação do processo de podzolização, onde a matéria orgânica percola pelo perfil juntamente com ferro e alumínio, podendo se acumular em uma camada inferior, formando um horizonte B espódico (DE CONINCK, 1980). No quartzito, estes horizontes são normalmente sobrepostos por um horizonte eluvial, formado por uma camada de areia branca ou com matiz muito claro, sendo confundido a primeira vista com um Neossolo Quartzarênico. Nas áreas sobre rochas ígneas embora seja observado o fenômeno de podzolização, na maioria das vezes aspectos morfológicos não são suficientes para a caracterização de um horizonte espódico típico, como no quartzito. Contudo as evidências de podzolização podem ser corroboradas pela análise micromorfológica do solo e pelo fracionamento de substâncias húmicas (BENITES et al., 2001). Neste caso o caráter espódico pode ser contemplado no quarto nível categórico para Cambissolos e Neossolos Litólicos.

Espodossolos são solos que apresentam horizontes espódicos, os quais são caracterizados como horizontes que apresentam acumulação iluvial de matéria orgânica e compostos de alumínio e ferro (EMBRAPA, 1999). Normalmente estes solos apresentam um horizonte eluvial sobre o horizonte espódico, como nos Espodossolos amostrados em Complexos Rupestres de Altitude.

A natureza iluvial da matéria orgânica pode ser avaliada pelo fracionamento das substâncias húmicas. BENITES et al. (2001) mostraram que a relação EA/H, relação entre as frações extraíveis pelo extrator alcalino (ácidos húmicos + ácidos fúlvicos) e o resíduo desta extração (humina), apresenta valores mais elevados em horizontes espódicos quando comparados a outros horizontes. De fato, entre os horizontes estudados, os horizontes B espódicos dos Espodossolos e os horizontes B incipientes dos Cambissolos com evidência de podzolização foram os que apresentaram as maiores relações EA/H (Quadro 4). A maior relação EA/H em

horizontes iluviais é devido a natureza da matéria orgânica que percola o perfil, que é formada por ácidos fúlvicos e ácidos húmicos. A fração humina, por sua natureza pouco solúvel, concentra-se nas camadas superficiais dos solos.

3.6. Cambissolos Húmicos

Nos complexos rupestres de altitude da Mantiqueira, geralmente associado ao estrato subarbustivo-arbóreo, são encontrados Cambissolos Húmicos. Embora sejam, em sua maioria, alumínicos nos horizontes superficiais, predominantemente devido ao alumínio ligado a matéria orgânica, esta condição às vezes não ocorre no horizonte B diagnóstico, onde a gibbsita, com baixa solubilidade, é o argilo-mineral predominante (VOLKOFF et al., 1984, BENITES et al., 2001). Neste caso, são classificados como distróficos no terceiro nível categórico. O fracionamento de substância húmicas indica evidências de podzolização no horizonte B, onde as substâncias húmicas são predominantemente compostas por ácidos húmicos e fúlvicos (Quadro 4). Como não há diferenciação nítida de um B espódico, sugere-se a introdução do subgrupo espódico para estes Cambissolos, como já ocorre para os Cambissolos Húmicos Aluminoférricos e para os Cambissolos Hísticos Alumínicos, aos quais estão associados.

3.7. Análise de agrupamento das amostras de solos superficiais quanto a tipologia vegetal e a litologia

3.7.1. Amostras de horizontes orgânicos

Os horizontes orgânicos apresentaram elevados teores de alumínio trocável e baixos teores de Ca e Mg (Quadro 6). São solos de coloração preta, com valor menor que 2, e com fortes evidências de desferrificação, com croma menor que 1 e matizes entre neutros e ligeiramente amarelados (Quadro 2). A densidade, normalmente maior que 0,6, mostra o caráter sáprico deste material orgânico indicando um alto grau de decomposição, exceto nas amostras CD7,

SB60 e SB90, que são formados por serrapilheiras, caracterizando material orgânico fólico.

Quadro 6. Valores médios das características pedológicas de horizontes orgânicos em Complexos Rupestres de Altitude, agrupados por litologia e tipologia vegetal

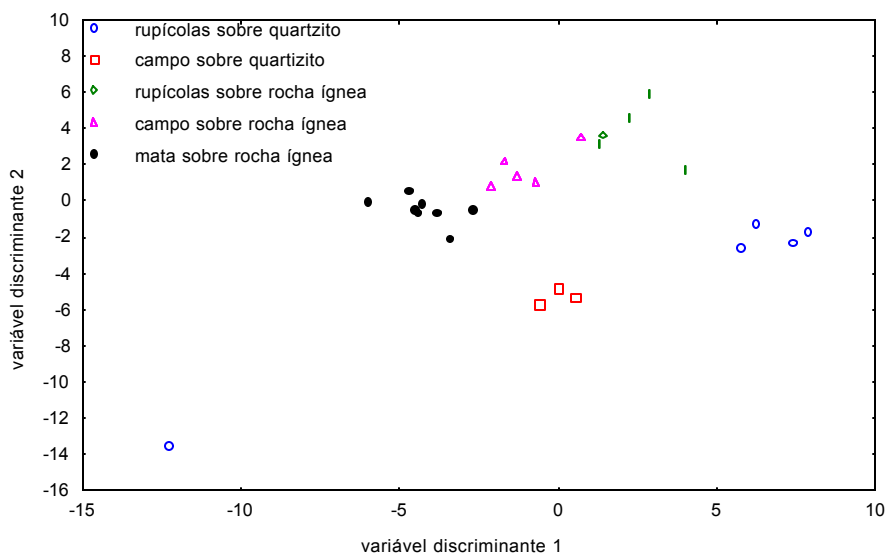
Litologia	Tipologia vegetal	Ds g.cm ⁻³	COT g kg ⁻¹	pH	Al ³⁺ cmol _c kg ⁻¹	Ca ²⁺ cmol _c kg ⁻¹	Mg ²⁺ cmol _c kg ⁻¹	F mg kg ⁻¹	Mn mg kg ⁻¹	Fe _{DC} g kg ⁻¹ x	Fe _o g kg ⁻¹ x
Quartzito	Rupícolas (n=4)	0,6 2	156	3,71	3,29	0,5 6	0,5 3	1 9	7	0,6	0,4
	Campo (n=3)	0,7 8	148	3,86	15,2 4	0,1 6	0,3 6	2 0	6	1,1	1,2
Rocha ígnea	Rupícolas (n=5)	0,6 3	130	4,98	5,34	0,2 1	0,2 0	4 2	42	12,8	3,8
	Campo (n=5)	0,6 8	163	4,95	10,2 0	0,2 3	0,2 1	2 5	20	24,5	7,6
	Mata (n=8)	0,7 0	177	4,24	14,3 7	0,6 4	0,3 1	6 7	32	23,1	7,4
	Total (n=25)	0,6 7	160	4,43	9,79	0,4 2	0,3 2	4 1	26	15,7	5,0

Pela análise discriminante da matriz dos solos orgânicos, pôde-se selecionar um grupo de 7 variáveis a partir das quais foram extraídas variáveis discriminantes, formando um modelo capaz de agrupar com 92,3 % de acerto as amostras obtidas sob diferentes tipologias vegetais (Quadro 7).

Quadro 7. Matriz de classificação das amostras de horizontes orgânicos por tipologia vegetal e litologia (n=26).

	Acerto %	Rupícolas sobre quartzito	Campo sobre quartzito	Rupícolas sobre rocha ígnea	Campo sobre rocha ígnea	Mata sobre rocha ígnea
Rupícolas sobre quartzito	80,0	4	1	0	0	0
Campo sobre quartzito	100,0	0	3	0	0	0
Rupícolas sobre rocha ígnea	100,0	0	0	5	0	0
Campo sobre rocha ígnea	80,0	0	0	1	4	0
Mata sobre rocha ígnea	100,0	0	0	0	0	8
Total	92,3	4	4	6	4	8

Apenas duas amostras foram incorretamente classificadas. A amostra CA1, classificada originalmente como campos sobre rocha ígnea, foi classificada pelo modelo como estrato rupícola, também sobre rocha ígnea. Na área onde foi coletada esta amostra, acima do terreirão no PN do Caparaó, pequenas áreas de campo (CA1 e CA6) ocorrem entremeados aos afloramentos rochosos, cobertos com solos pouco espessos justificando a similaridade dos solos sob essas duas



tipologias vegetais. A amostra IB 1, originalmente classificada como estrato rupícola sobre quartzito, apresentou-se como uma amostra fora do padrão (Figura 3). Esta amostra apresentou elevado teor de carbono (440 g.kg^{-1}) e de alumínio trocável (40 cmol.kg^{-1}), destacando-se dos outros elementos de seu grupo, que são normalmente mais pobres em alumínio trocável. Essa amostra é caracterizada como uma situação local de acúmulo de matéria orgânica coluvial de coloração bastante escura, com aspecto de pequenos fragmentos de carvão. Os dados desta amostra não foram usados na construção do modelo e não estão incluídas no cálculo das médias no Quadro 6.

Figura 3. Gráfico da variável discriminante 1 em função da variável discriminante 2, obtidas pelo modelo discriminante das amostras de horizontes orgânicos

As amostras sobre quartzito podem ser separadas visualmente no gráfico com as primeiras duas variáveis discriminantes, as quais acumulam 94,9 % da variância extraída do modelo (Figura 3). A primeira variável discriminante

correlacionou-se negativamente com o croma e o matiz, e com o teor de alumínio trocável (Quadro 8). Desta forma, as amostras de cores mais amareladas e neutras, e mais pobres em alumínio, representando o estrato rupícola, se encontram a direita do gráfico enquanto que as amostras menos amareladas, com croma ligeiramente maior e com maiores teores de alumínio trocável, representando a mata, encontram-se a esquerda do gráfico (Figura 3). Os matizes mais avermelhados das amostras sob mata são influenciados pelas amostras SB60 e SB90, formadas por restos semi-decompostos da serrapilheira.

Assim, observa-se ainda um aumento do teor de alumínio trocável e ferro extraído pelo DCB, com o aprofundamento do solo e aumento do porte da vegetação, na seqüência: rupícolas → campo → mata, indicando o controle edáfico sobre a vegetação. Este aumento está relacionado ao aumento da fração coloidal, composta por minerais de baixa cristalinidade contendo ferro e alumínio, e com isso o aumento da capacidade de retenção de nutrientes do solo. Esta tendência ilustra também o maior grau de remoção a que estão expostas as amostras do estrato rupícola em relação às amostras sob campo e sob mata, indicando o importante papel da vegetação na proteção do solo.

A segunda variável discriminante correlaciona-se positivamente com o croma, com o matiz e com o pH (Quadro 8). Desta forma solos com cores mais neutras e mais ácidos, comuns no quartzito, aparecem mais em baixo no gráfico enquanto solos um pouco mais cromados e menos ácidos se posicionam acima (Figura 3).

Quadro 8. Correlação entre as variáveis selecionadas no modelo discriminante e as duas primeiras variáveis discriminantes (N=25).

	CROMA	Al	MATIZ	Fe	Fe _{DCB}	pH	Ca
Variável discriminante 1	-0,68**	-0,69**	-0,71**	-0,35	-0,54**	-0,16	-0,06
Variável discriminante 2	0,65**	-0,34	0,55**	0,10	0,35	0,76**	-0,06

** significativo ao nível de 1% de probabilidade

As amostras provenientes do quartzito podem ser facilmente separadas das amostras provenientes de rochas ígneas por uma função linear das duas primeiras

variáveis discriminantes (Figura 3). Os solos sob quartzito podem ser caracterizados como ligeiramente mais ácidos e com cores mais neutras. O teor de Mn trocável também discrimina as duas litologias, embora não esteja incluído no modelo devido a sua alta correlação com Fe_{DCB} , sendo muito inferior nos solos sobre quartzito (Quadro 6). Esta característica está relacionada à riqueza em minerais primários ferromagnesianos nas rochas ígneas, que agem como fontes de manganês, elemento o qual é facilmente removido do sistema em sua forma solúvel.

3.7.2. Amostras de horizontes minerais

Entre as amostras minerais ocorrem também os solos sobre laterita, sendo que horizontes orgânicos não foram encontrados neste ambiente. Não ocorrem contudo amostras de estrato rupícola sobre rochas ígneas, uma vez que todas as amostras coletadas nestes ambientes foram classificadas como horizontes orgânicos (Quadro 9). O maior acúmulo de matéria orgânica nas amostras sobre rochas ígneas é devido à maior altitude e a maior pluviosidade encontradas na Serra da Mantiqueira em relação a Serra do Espinhaço. Os horizontes minerais apresentaram em média baixos teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} , e alto teor de alumínio trocável, embora muito inferiores aos teores encontrados nos horizontes orgânicos. São solos de textura arenosa, especialmente sobre o quartzito.

As amostras sobre laterita apresentam teores de manganês trocável e de ferro extraído pelo DCB muito superiores aos encontrados nas demais amostras. A fração areia destas amostras, é predominantemente formada por nódulos de Fe e Mn do tamanho de areia grossa.

Quadro 9. Valores médios das características pedológicas de horizontes minerais em complexos rupestres de altitude agrupados por litologia e tipologia vegetal

Litologia	Tipologia vegetal	Ds	CO T	pH	Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe	Mn	AGR	AFI	SIL	ARG	Fe _{DCB}	Fe _o
		g.cm ⁻³	g.kg ⁻¹			cmol _c .kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹			%		B	x
														g.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹
Quartzito	Rupícola (n=2)	0,99	51	3,9 4	2,3 0	0,0 7	0,1 6	1 2	2	46	43	6	6	0,4	0,3
	Campo (n=14)	1,08	27	4,5 1	2,3 7	0,0 5	0,0 7	2 3	3	44	36	10	10	5,5	1,9

Rocha ígnea	Campo (n=8)	0,87	53	4,7 1	4,6 5	0,1 1	0,1 1	2 3	4	47	27	14	13	7,3	2,5
	Mata (n=7)	0,87	62	4,1 6	4,9 2	0,2 0	0,2 2	5 1	8	47	25	15	13	6,1	3,7
Laterita	Rupícola (n=6)	1,32	45	4,4 7	0,9 1	0,4 3	0,2 0	2 2	53	68	7	15	10	121,7	1,5
	Total (n=37)	1,03	43	4,4 5	3,1 0	0,1 5	0,1 3	2 8	12	49	28	12	11	24,6	2,2

Pela análise discriminante da matriz dos solos minerais selecionou-se um grupo de 11 variáveis a partir das quais foram extraídas três variáveis discriminantes (Quadro 11), formando um modelo capaz de agrupar com 89,2 % de acerto as amostras obtidas sob diferentes tipologias vegetais (Quadro 10).

Amostras originalmente classificadas como sobre rochas ígneas foram incluídas em grupos de vegetação sobre quartzito. Estas amostras (SB5, SB6 e SB10) foram coletadas na Serra do Brigadeiro onde ocorre o acúmulo de sedimento quartzoso originado pelo acúmulo seletivo de resíduos da decomposição de um migmatito rico em veios de quartzo. Como resultado ocorrem solos areno-quartzoso, semelhantes aos encontrados no quartzito. A amostra MB 6, desenvolvida a partir de um granito leucocrático, apresentou essa mesma tendência, embora tenha sido classificada no limite entre duas classes.

Quadro 10. Matriz de classificação das amostras de horizontes minerais por tipologia vegetal e litologia (n=37).

	Acerto %	Rupícolas sobre quartzito	Campo sobre quartzito	Campo sobre rocha ígnea	Mata sobre rocha ígnea	Rupícolas sobre laterita
Rupícolas sobre quartzito	100,0	2	0	0	0	0
Campo sobre quartzito	100,0	0	14	0	0	0
Campo sobre rocha ígnea	75,0	0	2	6	0	0
Mata sobre rocha ígnea	71,4	2	0	0	5	0
Rupícolas sobre laterita	100,0	0	0	0	0	6

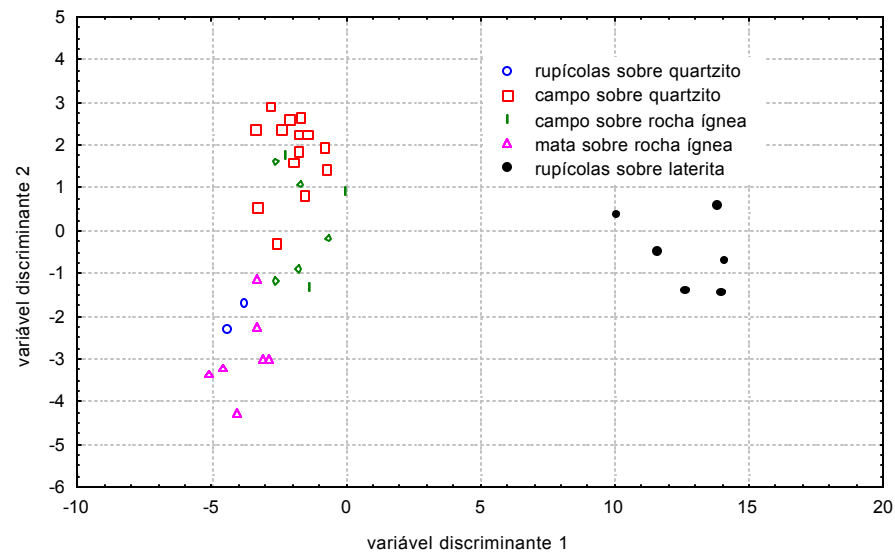


Figura 4. Gráfico da variável discriminante 1 em função da variável discriminante 2 nas amostras de horizontes superficiais minerais

As amostras sobre laterita podem ser separadas visualmente no gráfico com as primeiras duas variáveis discriminantes (Figura 4), as quais acumulam 96,6 % da variância extraída do modelo. A primeira variável discriminante correlacionou-se positivamente com o teor de Fe_{DCB} e com o matiz (Quadro 11). Esta variável foi fortemente influenciada pelos altos teores de Fe_{DCB} e pelo matiz avermelhado das amostras sobre laterita, discriminando-as das demais pela simples análise da primeira variável discriminante, a qual contém sozinha 88,1 % da variância do modelo. Os demais grupos de tipologia vegetal não puderam ser discriminados por esta primeira variável (Figura 4).

Quadro 11. Correlação entre as variáveis selecionadas no modelo discriminante e as três primeiras variáveis discriminantes (N=25).

	Fe_{DCB}	C	pH	ARG	Al	Fe	Mg	Fe_{oxa}	Mn	matiz	AFI
	B							1		Z	
VD 1	0,95**	-0,01	0,12	-0,10	-0,35	-0,03	0,07	-0,09	0,57**	0,84**	-0,38
VD 2	-0,10	-0,82**	0,52**	0,13	-0,17	-0,31	-0,71**	-0,03	-0,14	0,25	0,18
VD 3	0,06	-0,34	-0,24	-0,12	-0,55**	0,09	0,08	0,02	0,06	0,14	0,27

** significativo ao nível de 1% de probabilidade

A segunda variável discriminante correlaciona-se positivamente com o pH e negativamente com os teores de magnésio e carbono (Quadro 11). Desta forma, solos mais ácidos e mais ricos em magnésio e carbono aparecem abaixo no gráfico, enquanto as amostras sob campos, apresentam pH mais elevado e menores teores de magnésio e carbono posicionando-se acima no gráfico (Figura 4). Como a separação entre os grupos sobre quartzito e rochas ígneas não pode ser observada claramente no gráfico das duas primeiras variáveis discriminantes, foi plotado o gráfico entre a segunda e a terceira variável discriminante, excluindo as amostras sobre laterita, para melhor observar esta separação (Figura 5).

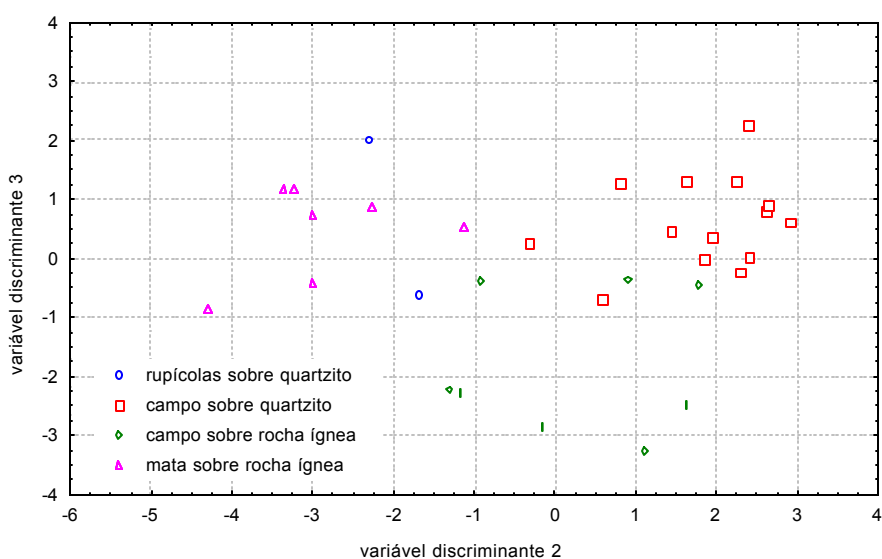


Figura 5. Gráfico da variável discriminante 3 em função da variável discriminante 2 das amostras de horizontes superficiais minerais

A variável discriminante 3 correlacionou-se negativamente com o alumínio trocável, permitindo a separação entre os campos sobre quartzito, mais pobres em alumínio, e os campos sobre rochas ígneas (Figura 5).

As amostras sobre laterita apresentaram as maiores distâncias entre os demais grupos mostrando-se o grupo de mais fácil discriminação (Quadro 12). Amostras sob mata ou sobre campo também puderam ser discriminadas pelo modelo. Amostras do estrato rupícola sobre quartzito não puderam ser discriminadas das demais, com exceção das lateritas. A significância estatística deste grupo no modelo discriminante foi prejudicada pelo pequeno número de observações (n=2).

Quadro 12. Distâncias de Mahalanobis entre os grupos de tipologia vegetal e litologia das amostras de horizontes superficiais minerais

	Rupícolas sobre quartzito	Campo sobre quartzito	Campo sobre rocha ígnea	Mata sobre rocha ígnea
Campo sobre quartzito	27,7 ^{ns}			
Campo sobre rocha ígnea	25,3 ^{ns}	9,9*		
Mata sobre rocha ígnea	9,6 ^{ns}	29,3**	22,8**	
Rupícolas sobre laterita	335,4**	257,5**	242,4**	320,3**

ns, *, ** - não significativo e significativo ao nível de 5% e 1%, respectivamente.

Observa-se que as amostras do estrato rupícola tanto sobre quartzito como sobre rochas ígneas são predominantemente formadas por materiais orgânicos, formando os Neossolos Litólicos hísticos ou, dependendo da espessura desta camada, os Organossolos.

As amostras sobre campo sobre quartzito e sobre rochas ígneas se confundem, mostrando algumas semelhanças como a cor e a textura, sendo contudo separadas quanto ao teor de alumínio trocável. Sob esta tipologia vegetal predominam os Neossolos Litólicos, húmicos ou distróficos, ocorrendo também os Espodossolos, especialmente sobre o quartzito..

As amostras sob mata apresentam os teores mais elevados de Ca e Mg, decorrentes da ciclagem de nutrientes pela vegetação. Quando os horizontes superficiais são orgânicos, ocorrem os Cambissolos Hísticos, os quais estão normalmente relacionados a altitudes superiores a 1800m.

4. Conclusões

A classificação de alguns solos estudados não é contemplada no Sistema Brasileiro de Classificação ao nível do terceiro e quarto níveis categórico, sendo necessárias algumas adaptações e a inclusão de novos grupos, sugeridas no texto, permitindo a distinção e inclusão destes solos.

Características relacionadas ao fracionamento de substâncias húmicas, como a relação EA/H, são indicadores do processo de podzolização, devendo ser este estudo ampliado para outros Espodossolos, objetivando estabelecer atributos diagnósticos relacionados a composição orgânica para horizontes espódicos.

O controle edáfico sobre a vegetação pode ser evidenciado nas áreas estudadas. A vegetação aumenta seu porte com o aumento da espessura do solum e da matriz mineral, e conseqüentemente a capacidade do solo em reter água e nutrientes.

Apesar do isolamento geográfico, os solos sob uma mesma tipologia são correlacionados indicando a ação de processos pedogenéticos semelhantes e provavelmente uma maior expressão geográfica destes ambientes no passado.

A litologia influencia as características dos solos e conseqüentemente o controle sobre a vegetação, em função do teor de minerais facilmente intemperizáveis, que são os precursores da matriz mineral do solo.

5. Referências Bibliográficas

- BARRETO, H.L. Regiões fitogeográficas de Minas Gerais. Bol. de Geogr., 14:14-28, 1949
- BENITES, V.M, SCHAEFER, C.E.R.G., MENDONÇA, E.S. e MARTIN NETO, L. Caracterização da matéria orgânica e micromorfologia de solos sob Campos de Altitude no Parque Estadual da Serra do Brigadeiro. Rev. Bras. Ci. Solo, 25:661-674, 2001
- BENITES, V.M. Caracterização química e espectroscópica da matéria orgânica e suas relações com a gênese de solos da Serra do Brigadeiro, Zona da Mata mineira. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1998, 125p. (Tese de Mestrado)
- BENITES, V.M., KER, J.C. e MENDONÇA, E.S. Fracionamento quantitativo de substâncias húmicas como auxiliar na identificação de diferentes solos da região Sul do Brasil – VI RCC. p.184-192, In Curcio et al.(Eds.).Guia de excursão de estudos de solos nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. EMBRAPA Florestas, Colombo, 2000
- BIODIVERSITAS. Atlas das prioridades para conservação da biodiversidade do Estado de Minas Gerais. Fundação Biodiversitas, Belo Horizonte,1999. 45p.
- BRINKMAN, R. 1979. Ferrollysis, a soil-forming process in hydromorphic conditions. Agric. Res. Rep. 887, PUDOC, Wageningen, 106pp.
- DE CONINCK, F. Major mechanisms in formation of spodic horizons. Geoderma 24:101-128. 1980

- DIAS, H.T. Caracterização de pedoambientes no Parque Estadual do Ibitipoca. Tese de Doutorado, Viçosa, UFV. 121p. 2000
- EITEN, G. Classificação da vegetação do Brasil. CNPq/Coordenação Editorial, Brasília. 1983. 305p.
- EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Manual de métodos e análises de solo. 2ª edição. Rio de Janeiro, 1997
- EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. EMBRAPA Solos, Rio de Janeiro, 1999, 412p.
- FERRI, M. G. Vegetação Brasileira. Ed. Univ. de São Paulo, São Paulo. 157p.; 1980
- GIULIETTI, A. M.; MENEZES, N. L.; PIRANI, J. R. & WANDERLEY, M. G. L. Flora da Serra do Cipó, Minas Gerais: caracterização e lista das espécies. Bolm. Bot. Univ. S. Paulo 9: 1-157, 1987.
- JENNRICH, R. I. Stepwise discriminant analysis. In K. Enslein, A. Ralston, & H.S. Wilf (Eds.), Statistical methods for digital computers. New York: Wiley. 1977
- JOLY, A. B. Conheça a vegetação brasileira. Ed. Univ. de São Paulo, São Paulo. 165p., 1970
- McKEAGUE, J.A., DAY, J.H. Dithionite and oxalate- extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. Can. J. Soil Sci. 46:13-22, 1966
- MANLY, B.F.J. Multivariate statistical methods: a primer. Chapman & Hall. Boca Raton. 1994. 215p.
- MARTIUS, H.L. Flora Brasiliensis. 1843
- McDOWELL, W.H. e WOOD, T. Podzolization processes control dissolved organic carbon concentrations in stream water. Soil Science 137(1): 23-32, 1984
- McKEAGUE, J.A. e DAY, J.H. Dithionite and oxalate- extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. Can. J. Soil Sci. 46:13-22, 1966.
- MEIRELLES, S.T. Estrutura da comunidade e características funcionais dos componentes da vegetação de um afloramento rochoso em Atibaia – SP. São Carlos - SP:. 270p. Tese - Universidade Federal de São Carlos, 1996.
- PEREIRA, M. C. A.. Estrutura das comunidades vegetais de afloramentos rochosos dos campos rupestres do Parque Nacional da Serra do Cipó, MG. Belo Horizonte - MG. 163p. Tese - Universidade Federal de Minas Gerais, 1994.
- RADAMBRASIL. Levantamento de recursos naturais: Folhas SF23/24 Rio Janeiro/Vitória; Geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra. Rio de Janeiro, 1983. 780p

- RIBEIRO, K.T., MEDINA, B.O. & SCARANO, F.R. Vegetação rupícola no planalto do Itatiaia: Preferência de microhabitat e facilitação. IN: CONGRESSO NACIONAL DE BOTÂNICA, 50, 1999. Blumenau – SC. Anais. Blumenau – SC: FURB/SBB, Secção Regional PR/SC. 1999. p. 240.
- RIZZINI, C. T. Tratado de fitogeografia do Brasil. 2o vol. Ed. HUCITEC e Ed. Univ. de São Paulo, São Paulo. 1979. 374p.
- RIZZINI, C.T. Nota prévia sobre a divisão fitogeográfica do Brasil. Separata da Revista brasileira de geografia nº 1. Instituto Brasileiro de Geografia Estatística. 1963. 64p
- SCHWERTMANN, U., TAYLOR, R.M. Iron oxides. p.1051-1088 In: Dixon, J.B., Weed, S.B. (Ed.) Minerals in soils environments. Madison: SSSA, 1989.
- SEMIR, J. Revisão taxonômica de *Lychnophora* Mart. (Vernoniaceae:Compositae) Tese de doutorado. Campinas, UNICAMP. 1994
- VARAJÃO, C. A. C. - A questão da correlação das superfícies de erosão do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. Revista Brasileira de Geociências. 21(2): 138-145, 1991.
- VELOSO, H. P.; RANGEL FILHO, A. L. R. & LIMA, J. C. A. Classificação da vegetação brasileira, adaptada a um sistema universal. IBGE, Departamento de Recursos Naturais e Estudos Ambientais, Rio de Janeiro. 1991. 123p.
- VOLKOFF, B. CERRI, C.C. e MELFI, A.J. Húmus e mineralogia dos horizontes superficiais de três solos de campo de altitude dos estados de Minas Gerais, Paraná e Santa Catarina. R. Bras. Ci. Solo 8:277-283, 1984
- YOEMANS, J.C. e BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 19(13): 1467-1476. 1988

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EXTRAÍDAS DE SOLOS EM ÁREAS DE VEGETAÇÃO RUPESTRE DE ALTITUDE

1. Introdução

Complexos Rupestres de Altitude são ecossistemas de características singulares que ocorrem nas cumeeiras das principais cadeias montanhosas do Brasil, como o Espinhaço e a Mantiqueira, apresentando uma flora e fauna

bastante diversificada, com muitas espécies endêmicas, constituindo um estratégico banco genético. Os solos nestas áreas são em geral rasos, arenosos, pobres em nutrientes e ricos em ferro e alumínio trocáveis (VOLKOFF et al., 1984, BENITES et al., 2001). Por estas razões, associadas às baixas temperaturas médias diárias, a decomposição da matéria orgânica é lenta, ocorrendo acúmulo de substâncias húmicas, o que faz destes solos importantes reservas de carbono. As substâncias húmicas desempenham um papel fundamental na gênese de solos e na dinâmica geoquímica de elementos metálicos. A mobilidade de matéria orgânica associada a Fe e Al, que caracteriza o processo de podzolização, pode ser observada com frequência nos Complexos Rupestres de Altitude (BENITES et al., 2001).

Diferentes pedoambientes podem ser individualizados dentro dos Complexos Rupestres de Altitude, considerando-se aspectos como drenagem, cobertura vegetal e litologia. Cada um destes pedoambientes apresentam diferenças nas condições ambientais e nas características da serrapilheira. As características das substâncias húmicas, evidenciadas por análises físico-químicas, refletem as diferentes condições nas quais foram formadas, permitindo considerações sobre os mecanismos de gênese destas substâncias.

Neste trabalho procedeu-se a caracterização físico-química das substâncias húmicas extraídas de diferentes solos em Complexos Rupestres de Altitude, por meio da análise elementar, espectroscopia no UV-visível e termogravimetria, procurando estabelecer relações entre as características das substâncias húmicas e as condições pedoambientais de origem. Foram testadas as correlações entre as informações obtidas pelas diferentes técnicas de caracterização físico-química das substâncias húmicas, e definidas as características que permitiram individualizar as substâncias húmicas extraídas de horizontes espódicos, em relação a outros pedoambientes.

2. Material e Métodos

2.1. Descrição das amostras

Foram coletadas 72 amostras de horizontes superficiais e 10 de horizontes subsuperficiais em áreas de Complexos Rupestres de Altitude na Serra do Espinhaço e na Serra da Mantiqueira. As amostras foram obtidas em 10 unidades de conservação entre parques nacionais e estaduais, áreas de proteção ambiental e reservas particulares de preservação da natureza. Amostras dos horizontes superficiais foram agrupadas em relação à vegetação. A cobertura vegetal foi estratificada em estrato rupícola, estrato herbáceo (campo) e estrato arbustivo-arbóreo (mata). Os três estratos foram ainda divididos quanto à litologia predominante (laterita, quartzito ou rochas ígneas). Em outro estudo, as amostras foram agrupadas quanto ao horizonte de solo do qual foram extraídas (Capítulo 1).

2.2. Extração, fracionamento e purificação das substâncias húmicas para fins analíticos

Os ácidos húmicos (AH) de todas as amostras de solo (n=82) foram extraídos segundo a técnica padrão adotada pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) (SWIFT et al., 1996). Adicionaram-se quantidades de amostra com cerca de 1000 mg de ácidos húmicos, estimado pelo fracionamento quantitativo (Capítulo 1), a 200 mL de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, sob atmosfera de N₂. Após agitação por 24 h, o material foi centrifugado a 10.000 g (FCR_{média}) por 30 min. O sobrenadante foi recolhido e imediatamente o pH foi ajustado para 2,0, por gotejamento de solução aquosa de HCl 20%. O resíduo foi novamente submetido à extração, da mesma forma, e o sobrenadante juntado ao anterior, ajustando-se, imediatamente, o pH para 2,0. O extrato acidificado foi reservado para a precipitação dos AH. Após 18 h, o excesso de sobrenadante (FAF) foi sifonado e descartado. O restante do material foi centrifugado a 5.000 g (FCR_{média}) por 10 min, eliminando-se o sobrenadante. Os AH foram ressolubilizados em 200 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹, sob atmosfera de N₂, e o processo repetido duas vezes. Os AH precipitados foram purificados com solução de HF+HCl 0,5% (SCHNITZER, 1982) por 24 h e centrifugados a 5.000 g (FCR_{média}), repetindo-se o processo mais duas vezes. As amostras purificadas

foram lavadas com solução 200 mL de HCl 0,01 mol L⁻¹, novamente centrifugadas a 5.000 g (FCR_{média}) e transferidas para sacolas de celofane de aproximadamente 100mL. Foram dialisadas em água deionizada em recipiente coletivo de 20 L (20 sacolas por bateria) sendo a água trocada duas vezes ao dia, até que não houvesse aumento maior que 1μS na água de diálise 1 hora após a troca desta. As amostras foram então congeladas e liofilizadas.

Em uma outra etapa, foram extraídos os ácidos fúlvicos de 10 amostras. Adicionaram-se quantidades de amostra com cerca de 1000 mg de ácidos fúlvicos (estimado pelo fracionamento quantitativo) a 1000 mL de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, sob atmosfera de N₂. Após agitação por 24 h, o material foi centrifugado a 10.000 g (FCR_{média}) por 30 min. O sobrenadante foi recolhido e imediatamente o pH foi ajustado para 2,0, por gotejamento de solução aquosa de HCl 20%. Após 18h, o extrato acidificado foi centrifugado a 5.000 g (FCR_{média}) por 10 min, recolhendo-se o sobrenadante. Este foi filtrado sob pressão, primeiro em filtro Whatman nº 1 e depois em pré-filtro de fibra de vidro (Millipore AP15). Para a purificação dos ácidos fúlvicos, seguiu-se o processo descrito por AIKEN (1985) para concentração de substâncias húmicas em soluções aquosas. Uma coluna cromatográfica (20 cm x 2 cm Ø) foi carregada com 50 mL de resina Amberlite XAD-8, pré-lavada em Soxhlet, para eliminação de impurezas (MALCOLM, 1991). A solução de ácidos fúlvicos filtrada foi percolada pela coluna a um fluxo de 10 mL min⁻¹, resultando em um tempo médio de 2 horas por amostra. O percolado foi descartado e a coluna foi lavada com 20 mL de solução de HCl (pH 2,0), seguidos de 10 mL de H₂O deionizada. A eluição do ácido fúlvico (AF) adsorvido foi feita com solução NaOH 0,1 mol L⁻¹, a um fluxo de 4 mL min⁻¹. Iniciou-se a recuperação do eluído quando este apresentou coloração bastante escura e esta foi interrompida quando o volume do eluído atingiu 25mL, procurando-se recuperar o máximo de ácidos fúlvicos em um menor volume e com o mínimo de sais. O extrato de ácidos fúlvicos teve o pH imediatamente corrigido para 2,0 com HCl. Entre uma e outra purificação a coluna foi lavada com 100 mL de solução NaOH 0,01 mol L⁻¹, seguida de 100 mL de H₂O deionizada e, por fim, de 50 mL de solução de H₂SO₄ pH 2,0. O

extrato de ácido fúlvico foi eluído em coluna cromatográfica (30 cm x 1 cm Ø) preenchida com resina Amberlite IR 120⁺ a um fluxo de 2,5 mL min⁻¹, para a eliminação de sais (Na⁺). O eluído foi transferido para tubo de diálise (10000 D) e foram dialisados individualmente em recipientes de 1 L, sendo a água trocada diariamente até que não houvesse aumento maior que 1μS na água de diálise 1 hora após a troca desta.

Após a liofilização, amostras de ácidos húmicos e fúlvicos foram armazenadas em recipientes de vidro de 5mL abertos e conservadas dentro de dessecador sobre vácuo de 400 mm Hg. Amostra padrão de ácido húmico de turfa da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (r^o IS 103H) foi armazenada sob as mesmas condições e utilizada como controle em todas as análises. Após cada série de análises as amostras foram devidamente armazenadas sob vácuo.

2.3. Análises físico-químicas das substâncias húmicas

2.3.1. Termogravimetria

As análise termogravimétrica de todas as amostras de ácidos húmicos (n=82) e fúlvicos (n=10) foram feitas em um analisador termogravimétrico TGA-50 SHIMADZU, usando amostras de 3,300 ± 0,100 mg, em ambiente estático ao ar. O peso inicial foi estabilizado a 30 °C e curva de aquecimento foi de 5 °C min⁻¹ até 105 °C, com um tempo de espera de 10 min, seguido de aquecimento a 5 °C min⁻¹ até 650 °C, ou até 600 °C, quando detectado o final da queima pela estabilização do peso do resíduo. O processo consumiu em média 2 h 30 min por amostra além de 30 min adicionais para o resfriamento do aparelho. As curvas de termodecomposição foram adquiridas por um microcomputador acoplado ao instrumento, utilizando o programa TA-50 WSI (SHIMADZU, 1989), a uma razão de um ponto a cada 10 segundos, num total de 800 pontos por curva. A perda de peso até 105 °C, incluído o tempo de espera, foi considerada como umidade da amostra. O resíduo ao final da queima foi considerado como o teor de cinzas (HUFFMAN e STUBER, 1985).

2.3.2. Análise elementar (CHN)

A composição elementar dos ácidos húmicos (n=82) e fúlvicos (n=10) foi determinada em um analisador elementar Perkin Elmer PE-2400 CHNS. As análises foram feitas em duplicatas, utilizando-se amostras de $1,1000 \pm 0,1000$ mg pesadas em microbalança acoplada ao aparelho. O padrão de referência usado foi a acetanilida (C=71,09 %, H=6,71 %, N=10,36 %), sendo o aparelho padronizado diariamente e as leituras das amostras alternadas por leituras de brancos, na razão de um branco para cada quatro amostras. Os valores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram corrigidos para base seca e sem cinzas, utilizando as informações obtidas pelos dados da análise termogravimétrica, utilizando a equação:

$$\% \text{ corrigido} = \% \text{ original} \cdot 100 / (100 - \% \text{umidade} - \% \text{cinzas}).$$

Do teor de hidrogênio determinado pelo aparelho, foi subtraído o hidrogênio contido na umidade, determinada pela termogravimetria, previamente à correção para base seca e sem cinzas. O teor de oxigênio foi determinado por subtração a partir dos dados corrigidos. Calcularam-se as razões atômicas:

$$\text{C:H} = ((\% \text{C} / 12) / (\% \text{H} / 1)),$$

$$\text{C:N} = ((\% \text{C} / 12) / (\% \text{N} / 14)) \text{ e}$$

$$\text{O:C} = ((\% \text{O} / 16) / (\% \text{C} / 12)).$$

2.3.3. UV-Visível

Foram preparadas soluções estoque pela diluição de $5,0 \pm 0,1$ mg de cada ácido húmico liofilizado em 25 mL de NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, previamente saturado com N_2 . As soluções utilizadas para as leituras na faixa do visível foram preparadas imediatamente antes da obtenção dos espectros, pela mistura de 3 mL de solução estoque com 3 mL de solução de NaHCO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, levemente acidificada com HCl (pH $\cong 4,5$), resultando em soluções de 100 mg L^{-1} , com pH ($\cong 8,0$) e força iônica constante (CHEN et al., 1977; BAES e BLOOM, 1990). Os espectros de absorvidade no visível (380 a 700 nm) das soluções de ácidos

húmicos (n=84) foram obtidos em cubetas de quartzo com 1 cm de caminho ótico, em intervalos de 5 nm, a uma taxa de 200 nm min⁻¹, num total de 65 pontos por espectro.

As soluções utilizadas para as leituras na faixa do UV foram preparadas pela mistura de 1 mL de solução estoque com 9 mL de solução de HCl (pH 1,8) ou 9 mL de solução de NaOH (pH 9,0), resultando em soluções com pH \cong 2 e 10, respectivamente, e concentração de 20 mg L⁻¹. Foram obtidos espectros de absorvidade no ultravioleta (230 a 380 nm) das soluções de ácidos húmicos (n=82) em pH 2 e pH 10, em cubetas de quartzo com 1 cm de caminho ótico, a uma taxa de 100 nm min⁻¹, em intervalos de 2 nm, num total de 76 pontos por espectro. O espectro diferencial foi calculado pela subtração entre os espectros a pH 2 e a pH 10.

A partir dos espectros foram extraídas as componentes principais pela análise fatorial. As componentes principais são combinações lineares das diversas variáveis, neste caso representadas pelas absorvidades nos diferentes comprimentos de onda registrados no espectro. Estas componentes contêm o máximo de informação extraída dos dados, eliminando-se as redundâncias causadas pela elevada covariância entre as variáveis, e simplificando a análise pela redução do número de variáveis (KOWALSKY, 1977). Para tanto, utilizou-se o pacote computacional STATISTICA (STATSOFT, Inc., 1999).

2.4. Análise discriminante

Pela análise discriminante foram escolhidas as variáveis relativas às características dos ácidos húmicos de maior poder de separação entre os grupos de vegetação. A partir destas variáveis foi criado um modelo formado por variáveis discriminantes (VD), as quais são combinações lineares das características físico químicas selecionadas, que contêm um máximo de informação no sentido de discriminação entre os grupos pré definidos, eliminando as variáveis de menor importância e as redundâncias entre os dados (JENNRICH, 1977). Amostras de horizontes espódicos foram individualizadas das demais amostras por uma função discriminante gerada a partir das

características dos ácidos húmicos. Para as análises multivariadas foi utilizado o software STATISTICA (STATSOFT, Inc., 1999).

3. Resultados e discussão

3.1. Termogravimetria

Os termogramas de todos os ácidos húmicos apresentaram duas fases de termodegradação, sendo a primeira entre 105 e 350°C e a segunda entre 350 e 650°C. Estas fases puderam ser melhor visualizadas pela curva da primeira derivada dos termogramas (Figura 1). O aspecto bimodal das curvas das primeiras derivadas de termogramas de ácidos húmicos tem sido observado por outros pesquisadores (TURNER e SCHNITZER, 1962, SHURYGINA et al. (1971), ESTEVES e DUARTE, 1999). SHURYGINA et al. (1971) atribuíram o primeiro evento à termodegradação das cadeias laterais alifáticas e o segundo à termodegradação do núcleo aromático. IBARRA et al. (1994) relacionam a perda de peso até 300°C a termodegradação de grupos funcionais e cadeias alifáticas. CAMPANELLA e TOMASSETTI (1990) afirmam que o núcleo policíclico aromático permanece inalterado em temperaturas superiores a 300°C. MANGRISCH et al. (2000) analisando ácidos húmicos extraídos de vermicompostos pelas técnicas de TG-DSC atribuíram ao segundo evento (350 a 650°C) um maior gasto de energia no processo de termodegradação, sugerindo a ocorrência de um núcleo aromático policondensado.

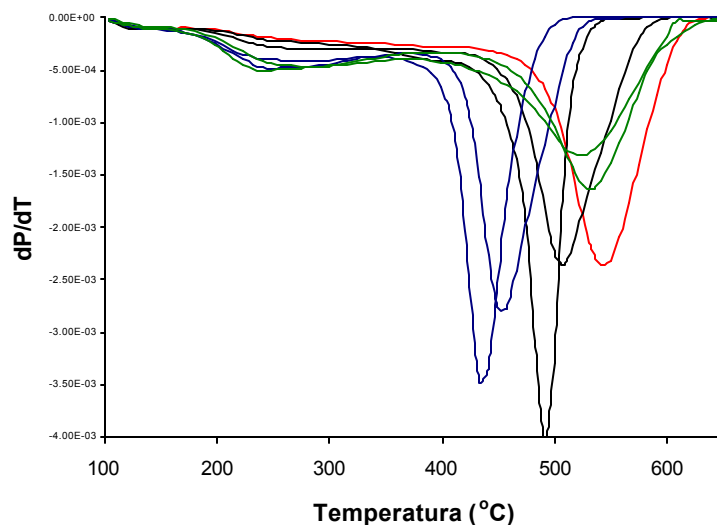


Figura 1. Curvas das primeiras derivadas dos termogramas de ácidos húmicos extraídos de solos em complexos rupestres de altitude, indicando dois eventos de queima definidos (105-350°C e 350-650°C)

A perda de peso no segundo evento foi de 74,11 % e a perda de peso no primeiro evento foi em média de 25,89%, resultando em uma relação média de 2,96. Esta relação foi denominada índice termogravimétrico, representando a resistência da amostra à termodegradação. Estes resultados sugerem uma forte resistência à termodegradação, e conseqüentemente uma forte resistência à decomposição química dos ácidos húmicos extraídos de solos em Complexos Rupestres de Altitude. O teor de cinzas, representado pelo resíduo após a estabilização da curva termogravimétrica, apresentou valores em geral menores que 20 mg g⁻¹, indicando boa eficiência no processo de desmineralização das amostras (Quadro 1).

O percentual de perda de massa em cada evento, bem como o pico máximo de termodegradação do segundo evento, apresentaram variação entre as diferentes amostras. As amostras apresentaram percentual de perda de massa no primeiro evento variando de 15,1 a 36,4 % e de 63,6 a 84,9 %, no primeiro e segundo evento, respectivamente. O índice termogravimétrico dos ácidos húmicos variou entre 1,74 e 5,62, mostrando um gradiente de resistência das amostras desde as amostras de serrapilheira, de menos resistentes, até as amostras fortemente condensadas e resistentes de amostras extraídas de solos sobre quartzito (Quadro 1).

Quadro 1. Resultados da análise termogravimétrica de ácidos húmicos extraídos de solos de complexos rupestres de altitude

	Umid. cinzas		PPI		ITG	Qmáx °C		Umid. cinzas		PPI		ITG	Qmáx °C
	%	%	105- 350°C	350- 650°C				%	105- 350°C	350- 650°C			
CA1	9,0	2,4	28%	72%	2,62	486	IC3	4,6	1,2	27%	73%	2,75	518
CA2	6,7	1,3	26%	74%	2,90	517	IC4	4,8	1,3	26%	74%	2,82	489
CA2B	5,3	3,0	23%	77%	3,33	438	IC6	5,4	1,0	26%	74%	2,88	526
CA3	6,4	1,8	28%	72%	2,56	514	IC7	6,6	1,3	15%	85%	5,62	542
CA4	4,2	3,7	26%	74%	2,78	504	IT1	10,7	4,4	36%	64%	1,75	429
CA5	7,4	1,8	24%	76%	3,19	483	IT2	6,5	1,4	28%	72%	2,51	472
CA6	7,3	1,7	24%	76%	3,15	502	IT3	4,8	2,4	29%	71%	2,43	448
CD1	7,0	1,1	21%	79%	3,65	539	IT4	5,9	2,9	24%	76%	3,14	464
CD2	5,5	1,1	25%	75%	3,05	515	IT5	6,7	3,9	30%	70%	2,33	471
CD3	7,9	1,5	28%	72%	2,55	492	IT6	5,4	1,5	24%	76%	3,09	510
CD4	5,7	0,9	24%	76%	3,13	524	IT7	7,5	1,9	26%	74%	2,89	523
CD6	5,3	0,8	20%	80%	3,97	531	IT8	6,0	1,7	27%	73%	2,77	505
CD7	5,3	1,2	26%	74%	2,86	517	IT9	8,8	1,9	24%	76%	3,14	506
CP1	6,6	2,2	28%	72%	2,59	471	LT1	6,8	2,6	28%	72%	2,56	467
CP2B	7,5	1,1	18%	82%	4,54	530	LT2	6,6	3,7	29%	71%	2,41	429
CP3	7,1	1,9	29%	71%	2,49	513	LT3	6,2	2,2	29%	71%	2,47	461
CP4	4,8	1,1	29%	71%	2,47	494	LT4	7,1	1,6	31%	69%	2,26	469
CP6	5,1	1,9	29%	71%	2,43	455	LT5	6,7	2,0	30%	70%	2,32	463
CP7B	9,0	2,3	20%	80%	3,91	490	LT6	4,4	12,8	31%	69%	2,27	390
CP8	7,9	0,8	22%	78%	3,45	534	LT7	6,6	3,9	29%	71%	2,47	417
CP9	6,9	1,9	26%	74%	2,88	452	LT8	4,0	2,4	28%	72%	2,56	462
DI1	8,5	1,1	19%	81%	4,31	519	SB1	4,6	1,7	29%	71%	2,48	489
DI2	7,1	1,6	23%	77%	3,31	510	SB2	7,9	1,9	27%	73%	2,73	509
DI3	5,7	1,4	27%	73%	2,77	500	SB3	7,5	2,0	29%	71%	2,42	494
DI3B	9,0	1,7	21%	79%	3,86	502	SB4	5,3	2,0	26%	74%	2,91	509
IB1	5,3	1,1	18%	82%	4,44	546	SB5	4,5	1,1	28%	72%	2,52	530
IB2	6,1	0,9	26%	74%	2,82	529	SB6O	6,8	1,7	29%	71%	2,44	516
IB3	5,3	1,6	21%	79%	3,85	534	SB6	4,2	1,2	29%	71%	2,46	527
IB4B	6,2	1,4	22%	78%	3,54	545	SB8	8,7	3,1	30%	70%	2,33	437
IB5	6,3	1,1	22%	78%	3,51	537	SB9O	4,9	1,2	33%	67%	2,04	530
IB6	5,6	4,7	25%	75%	3,06	539	SB9	6,7	2,5	25%	75%	2,96	484
IB7	5,2	1,7	29%	71%	2,41	480	SB10	5,3	1,7	24%	76%	3,16	509
IB8	4,8	2,2	27%	73%	2,72	447	SB12	6,5	1,5	28%	72%	2,62	500
IB8B	5,2	8,5	27%	73%	2,69	411	SV1	7,3	1,6	24%	76%	3,20	493
IB9	6,3	1,8	26%	74%	2,82	474	SV2	6,3	1,6	23%	77%	3,30	513
IB9B	10,6	2,1	16%	84%	5,24	518	SV4B	10,8	2,4	19%	81%	4,34	489
IB10	4,9	2,2	25%	75%	2,98	456	SV5	9,4	2,1	23%	77%	3,38	487
IB10B	10,0	2,8	23%	77%	3,43	475	SV6	7,8	4,4	32%	68%	2,16	420
IB11	5,5	0,7	22%	78%	3,57	552	SV7	4,8	2,7	29%	71%	2,45	447
IC2	5,6	2,3	27%	73%	2,77	451	SV8	6,0	3,4	29%	71%	2,43	429
IC2B	4,7	1,6	26%	74%	2,87	493	SV9	6,3	3,5	27%	73%	2,66	435
							IHSS ¹	8,1	1,9	27%	73%	2,74	501

PPI- Perda de massa por ignição nas faixas de temperatura mencionadas; ITG- Índice termogravimétrico;

Qmáx- Temperatura do pico máximo de queima

1- amostra de ácido húmico padrão da IHSS

Algumas amostras apresentaram um máximo de termodegradação em torno de 400°C, enquanto outras apresentaram pico máximo acima de 500°C (Quadro 1). Embora o pico máximo de termodegradação tenha apresentado correlação positiva e significativa com o índice termogravimétrico ($R = 0,54$; $p < 0,1\%$), este apresentou melhor correlação com o teor de cinzas ($R = -0,69$; $p < 0,1\%$). Entre as amostras com menor temperatura de termodegradação, estão aquelas com maior teor de cinzas (Figura 2), sugerindo a participação da matriz mineral residual na catálise da queima das substâncias húmicas, ou ainda a ação de complexos organo minerais muito estáveis, não eliminados no processo de purificação das amostras, na proteção de estruturas orgânicas mais facilmente termodegradáveis.

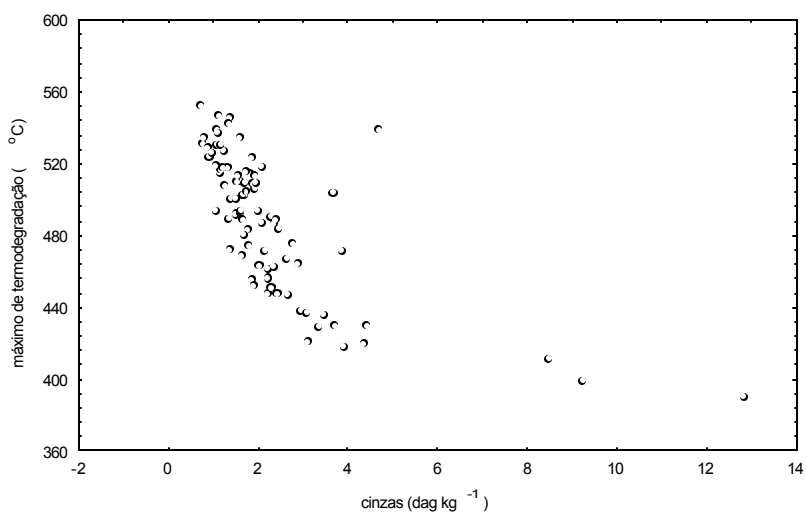


Figura 2. Relação entre teor de cinzas e a temperatura de máxima degradação ($Q_{máx}$) de amostras de ácido húmico extraídas de solos

Os termogramas dos ácidos fúlvicos, assim como nos ácidos húmicos, apresentaram dois eventos de queima sendo que em algumas amostras, o primeiro ombro se desdobrou em dois pequenos picos (Figura 3). Observou-se uma maior proporção de perda de massa no primeiro evento (41,3 a 49,8 %), quando comparado com os ácidos húmicos (Quadro 2). Por consequência os ácidos fúlvicos apresentaram menores índices termogravimétricos, o que sugere maior quantidade de cadeias alifáticas e grupos funcionais destas substâncias em relação aos ácidos húmicos (IBARRA et al., 1994). As temperaturas de máxima termodegradação dos ácidos fúlvicos, assim como os índices termogravimétricos, foram em média menores que os encontrados em ácidos húmicos, indicando a natureza menos condensada e menos resistente destes compostos (Figura 3).

Quadro 2. Resultados da análise termogravimétrica de ácidos fúlvicos extraídos de solos de complexos rupestres de altitude (n=10)

	Umid.	cinzas %	PPI		ITG	Qmáx °C
			105-350°C	350-650°C		
CA2A	9,3	2,3	43,5%	56,5%	1,30	447
CA2B	10,1	2,6	45,9%	54,1%	1,18	457
CA5	9,7	2,6	46,3%	53,7%	1,16	464
DI2	10,1	2,0	47,7%	52,3%	1,10	459
IB10B	10,2	2,1	42,4%	57,6%	1,36	469
IB8B	9,9	1,9	42,4%	57,6%	1,36	460
IT9	10,2	2,9	41,3%	58,7%	1,42	460
LT7	10,3	1,6	44,8%	55,2%	1,23	443
SV4B	9,0	1,9	43,1%	56,9%	1,32	471
SV8	12,7	0	49,8%	50,2%	1,01	425

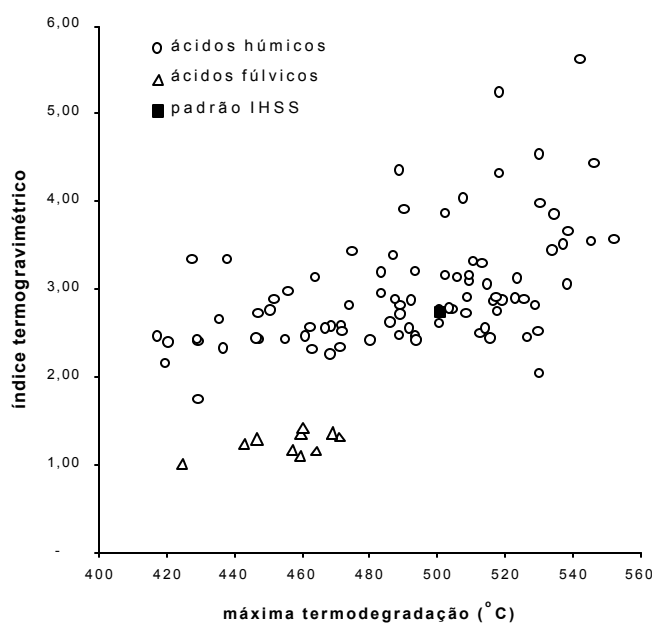


Figura 3 Relação entre o índice termogravimétrico e a temperatura de máxima degradação de amostras de ácidos húmicos e fúlvicos extraídos de solos de complexos rupestres de altitude e do ácido húmico padrão da IHSS

ESTEVES e DUARTE (1999) trabalhando com substâncias húmicas extraídas de águas marinhas e fluviais encontraram resultados semelhantes, sendo que a perda de peso dos ácidos fúlvicos até 300°C foi superior a 50%, sugerindo um maior conteúdo de grupos funcionais em relação aos ácidos fúlvicos extraídos dos solos em complexos rupestres de altitude.

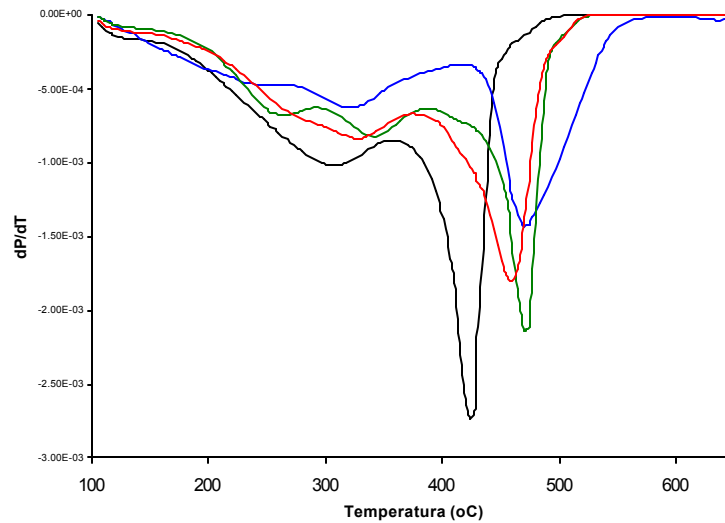


Figura 4. Curvas das primeiras derivadas dos termogramas de ácidos fúlvicos extraídos de solos em complexos rupestres de altitude, indicando dois eventos de queima definidos (105-350°C e 350 a 650°C)

3.2. Análise elementar (CHN)

As amostras de ácidos húmicos extraídos de solos de complexos rupestres de altitude apresentaram teores de carbono superiores e teores de hidrogênio inferiores aos valores médios normalmente encontrados para ácidos húmicos extraídos de solos (STEELINK, 1985) e do ácido húmico padrão (Quadro 3).

A razão atômica H/C média para estes ácidos húmicos demonstrou-se inferior aos resultados normalmente encontrados na literatura (STEELINK, 1985; STEVENSON, 1996), refletindo o caráter aromático destas amostras, corroborando os dados da análise termogravimétrica, o que pôde ser observado pela correlação significativa entre a razão atômica H/C e o índice termogravimétrico (Figura 5). Desta forma, quanto menor a razão atômica H/C, maior a resistência da amostra à termodecomposição. Estes resultados demonstram a alta resistência dos ácidos húmicos extraídos de solos de Complexos Rupestres de Altitude, sugerindo a existência de estruturas aromáticas fortemente condensadas, provavelmente relacionadas a incorporação de resíduos da combustão incompleta de material orgânico, resultantes de por processos de queima natural, sobre as quais estão associados compostos orgânicos mais recentes, assim como ocorre nas Terras Pretas arqueológicas encontradas na Amazônia (GLASER et al., 2000). Evidências de queimadas no passado foram observadas nas áreas estudadas (BENITES et al., 2001).

Quadro 3. Análise elementar e razões atômicas de ácidos húmicos extraídos de solos de complexos rupestres de altitude

Amostra	C	H	O	N	C:N	HC	O:C	Amostra	C	H	O	N	C:N	HC	O:C
	% base seca sem cinzas				Razão atômica				% base seca sem cinzas				Razão atômica		
CA1	59,91	4,05	30,49	5,55	12,59	0,81	0,38	IC3	57,91	3,95	34,01	4,13	16,37	0,82	0,44
CA2	58,73	3,82	33,04	4,41	15,55	0,78	0,42	IC4	58,14	4,23	33,08	4,55	14,91	0,87	0,43
CA2B	59,20	3,38	33,97	3,45	20,04	0,69	0,43	IC6	58,78	4,14	32,89	4,19	16,36	0,84	0,42
CA3	57,48	4,50	32,91	5,10	13,15	0,94	0,43	IC7	66,16	2,65	29,27	1,91	40,35	0,48	0,33
CA4	58,05	4,18	32,63	5,14	13,18	0,86	0,42	IT1	58,61	4,37	32,47	4,55	15,02	0,89	0,42
CA5	59,82	3,78	30,64	5,76	12,11	0,76	0,38	IT2	57,44	3,95	35,20	3,41	19,66	0,83	0,46
CA6	60,19	3,52	31,58	4,71	14,91	0,70	0,39	IT3	56,19	4,38	35,38	4,05	16,17	0,94	0,47
CD1	61,28	3,21	31,69	3,82	18,69	0,63	0,39	IT4	58,89	3,55	33,39	4,17	16,47	0,72	0,43
CD2	59,97	3,96	32,45	3,62	19,32	0,79	0,41	IT5	56,79	4,36	34,56	4,28	15,48	0,92	0,46
CD3	59,48	4,03	32,20	4,29	16,19	0,81	0,41	IT6	58,61	3,81	33,40	4,17	16,39	0,78	0,43
CD4	60,01	3,93	33,20	2,87	24,43	0,79	0,41	IT7	58,76	3,76	33,24	4,25	16,14	0,77	0,42
CD6	60,26	3,19	34,27	2,28	30,85	0,64	0,43	IT8	57,43	4,01	34,35	4,22	15,89	0,84	0,45
CD7	58,62	4,15	34,15	3,08	22,21	0,85	0,44	IT9	59,95	3,17	33,01	3,87	18,10	0,63	0,41
CP1	58,53	3,82	33,99	3,66	18,65	0,78	0,44	LT1	58,91	4,09	33,03	3,97	17,32	0,83	0,42
CP2B	63,35	2,45	31,95	2,25	32,79	0,46	0,38	LT2	58,13	3,87	34,01	3,99	17,01	0,80	0,44
CP3	58,06	3,93	33,57	4,44	15,25	0,81	0,43	LT3	57,47	3,78	34,80	3,95	16,97	0,79	0,45
CP4	57,42	4,62	33,59	4,37	15,35	0,97	0,44	LT4	57,93	4,57	33,26	4,24	15,92	0,95	0,43
CP6	57,24	4,34	34,07	4,35	15,37	0,91	0,45	LT5	58,33	4,49	33,11	4,08	16,70	0,92	0,43
CP7B	63,13	2,52	31,21	3,14	23,49	0,48	0,37	LT6	55,61	4,69	35,60	4,10	15,82	1,01	0,48
CP8	63,10	3,12	30,66	3,12	23,63	0,59	0,36	LT7	58,63	4,68	32,44	4,25	16,10	0,96	0,42
CP9	59,88	3,36	32,87	3,90	17,92	0,67	0,41	LT8	56,62	4,90	33,92	4,56	14,47	1,04	0,45
DI1	62,20	2,87	31,06	3,86	18,78	0,55	0,37	SB1	55,88	4,31	34,84	4,97	13,12	0,93	0,47
DI2	61,30	3,54	31,7	3,37	21,2	0,69	0,39	SB2	57,80	3,65	32,3	6,26	10,7	0,76	0,42

DI3	58,66	4,20	32,4 6	4,68	14,6 1	0,86	0,42	SB3	57,72	4,13	32,9 2	5,23	12,8 7	0,86	0,43
DI3B	62,11	2,82	31,9 5	3,12	23,2 1	0,54	0,39	SB4	57,76	3,98	32,1 0	6,16	10,9 5	0,83	0,42
IB1	63,21	3,08	31,4 5	2,27	32,5 4	0,58	0,37	SB5	55,50	4,17	35,9 6	4,37	14,8 2	0,90	0,49
IB2	58,64	3,91	33,1 1	4,33	15,7 9	0,80	0,42	SB6O	57,60	4,19	35,4 5	2,75	24,4 0	0,87	0,46
IB3	61,74	3,00	32,1 5	3,11	23,1 7	0,58	0,39	SB6	55,26	4,28	36,2 4	4,23	15,2 5	0,93	0,49
IB4B	61,48	3,26	31,7 0	3,56	20,1 4	0,64	0,39	SB8	59,72	4,33	31,4 1	4,53	15,3 8	0,87	0,39
IB5	60,88	3,16	32,4 6	3,49	20,3 6	0,62	0,40	SB9O	55,48	4,57	35,6 4	4,31	15,0 3	0,99	0,48
IB6	62,35	3,91	30,2 1	3,52	20,6 6	0,75	0,36	SB9	58,65	3,78	32,2 0	5,37	12,7 3	0,77	0,41
IB7	56,67	4,55	35,0 8	3,71	17,8 3	0,96	0,46	SB10	57,65	3,82	32,7 2	5,81	11,5 8	0,80	0,43
IB8	58,33	4,19	33,8 7	3,60	18,9 0	0,86	0,44	SB12	57,76	4,00	33,4 7	4,78	14,1 0	0,83	0,43
IB8B	58,11	3,50	35,0 9	3,29	20,6 1	0,72	0,45	SV1	61,22	3,44	31,5 1	3,84	18,6 1	0,67	0,39
IB9	58,97	3,65	33,5 4	3,84	17,9 4	0,74	0,43	SV2	61,12	3,47	31,6 3	3,77	18,9 1	0,68	0,39
IB9B	65,08	1,53	31,4 6	1,92	39,4 5	0,28	0,36	SV4B	64,24	1,97	31,4 7	2,32	32,3 0	0,37	0,37
IB10	59,53	3,91	32,9 6	3,61	19,2 6	0,79	0,42	SV5	63,12	2,70	30,6 4	3,54	20,8 0	0,51	0,36
IB10B	64,54	2,62	29,7 8	3,06	24,6 3	0,49	0,35	SV6	59,10	3,89	32,7 6	4,26	16,1 9	0,79	0,42
IB11	61,10	3,16	33,1 4	2,60	27,4 0	0,62	0,41	SV7	56,14	4,10	35,3 4	4,42	14,8 3	0,88	0,47
IC2	58,90	4,15	32,0 5	4,90	14,0 2	0,85	0,41	SV8	56,83	3,93	35,1 6	4,09	16,2 2	0,83	0,46
IC2B	57,29	4,04	33,1 0	5,58	11,9 8	0,85	0,43	SV9	58,79	3,69	33,4 6	4,06	16,9 0	0,75	0,43
IHSSref ¹	56,37	3,82	37,3 4	3,69	17,8 2	0,81	0,50	IHSSdet ²	56,73	3,82	35,7 9	3,65	18,1 1	0,81	0,47

1- IHSSref- resultados da amostra padrão fornecidos pela IHSS; 2-IHSSdet- resultados determinados neste trabalho

Os valores de nitrogênio foram bastante variáveis mas observou-se o baixo teor deste elemento nas amostras com altos teores de carbono (Figura 6). O nitrogênio pode ocorrer na forma de estruturas peptídicas em cadeias laterais ou mesmo na forma de heteroanéis no núcleo (GOMES, 1994). LIMA et al. (2001) estudando ácidos húmicos extraídos de Terra Preta arqueológica, observaram que a maior parte do nitrogênio obtido pela análise elementar destes compostos estava associado ao núcleo aromático. Nas amostras de maior grau de condensação e alta recalcitrância, como as extraídas de solos sobre quartzito, o nitrogênio provavelmente está concentrado no núcleo.

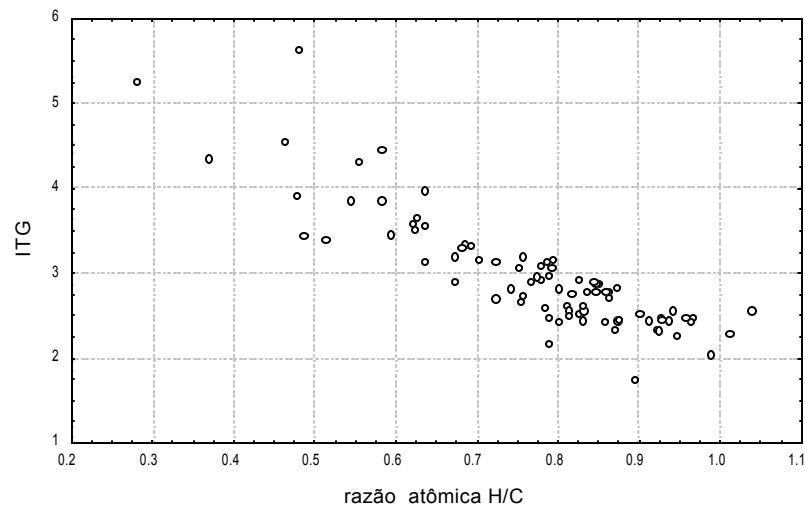


Figura 5. Relação entre o índice termogravimétrico (ITG) e a razão atômica H/C de ácidos húmicos extraídos de solos de Complexos Rupestres de Altitude.

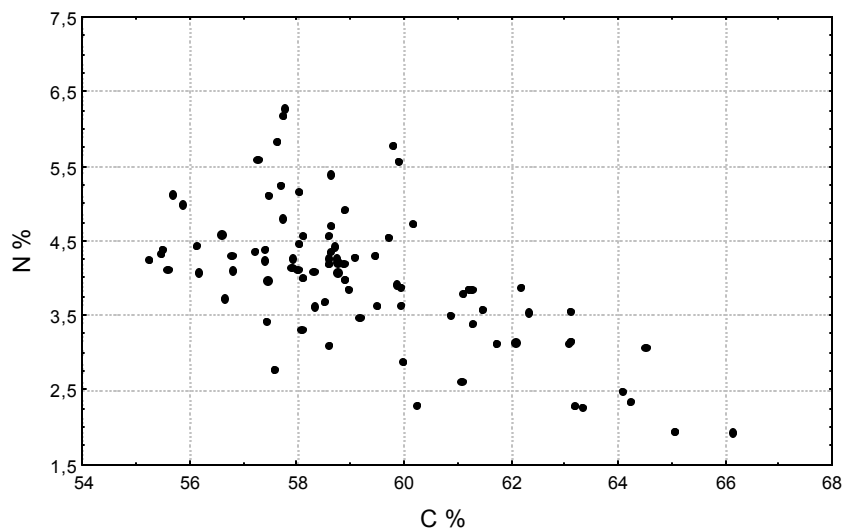


Figura 6. Relação entre os teores de nitrogênio e oxigênio de ácidos húmicos extraídos de solos de Complexos Rupestres de Altitude.

As amostras de ácidos fúlvicos apresentaram menores teores de carbono e maiores teores de hidrogênio, resultando em maiores razões atômicas H/C, indicando o caráter menos aromático destas substâncias quando comparados aos ácidos húmicos (Quadro 4). Contudo, estes compostos mostraram-se pobres em nitrogênio, sobretudo as amostras extraídas de horizontes espódicos, as quais apresentaram elevada relação C:N e apresentam um grau de aromaticidade superior ao observado em ácidos fúlvicos extraídos de outros pedoambientes (MALCOLM, 1990). A natureza aromática dos ácidos fúlvicos neste ambiente pode estar relacionada a presença de compostos polifenólicos produzidos pela cobertura vegetal. Elevados teores de polifenóis solúveis tem sido relatados em solos distróficos e ricos em alumínio (DAVIES et al., 1964; KUITERS E MULDER, 1993). SCHNITZER (1970) encontrou compostos aromáticos com baixo grau de condensação na fração ácido fúlvico extraída de vários horizontes espódicos. Estes compostos apresentam grande capacidade de complexação sendo eficientes no processo de podzolização (KENNEDY et al., 1996).

Quadro 4 Análise elementar e razões atômicas de ácidos fúlvicos extraídos de solos de complexos rupestres de altitude

Amostra	C	H	O	N	C:N	H:C	O:C
	----- % base seca sem cinzas -----				Razão atômica		
CA2A	51,74	4,10	40,39	3,77	16,00	0,95	0,59
CA2B	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
CA5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DI2	51,98	4,26	40,84	2,91	20,83	0,98	0,59
IB8B	52,99	4,15	40,76	2,10	29,45	0,94	0,58
IB10B	52,96	4,06	41,39	1,59	38,96	0,92	0,59
IT9	53,00	4,14	40,58	2,27	27,21	0,94	0,57
LT7	52,93	3,91	40,71	2,45	25,23	0,89	0,58
SV4B	54,12	4,44	40,22	1,21	52,08	0,98	0,56
SV8	51,90	3,44	42,63	2,03	29,86	0,80	0,62

nd - não determinado devido à quantidade insuficiente de amostra

3.3. UV-Visível

3.3.1. Visível

Os espectros no visível apresentaram absorvância decrescente com o aumento do comprimento de onda não apresentando picos (Figura 6). A máxima

variância (11,0 %) se deu em 380 nm, onde também se registrou a absorvância máxima.

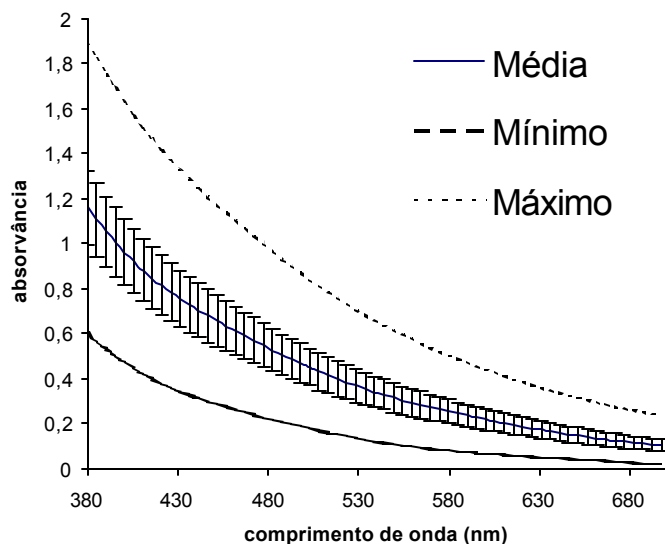


Figura 6. Espectros de absorvância no visível de soluções de ácido húmicos (desvio padrão indicado pelas barras verticais).

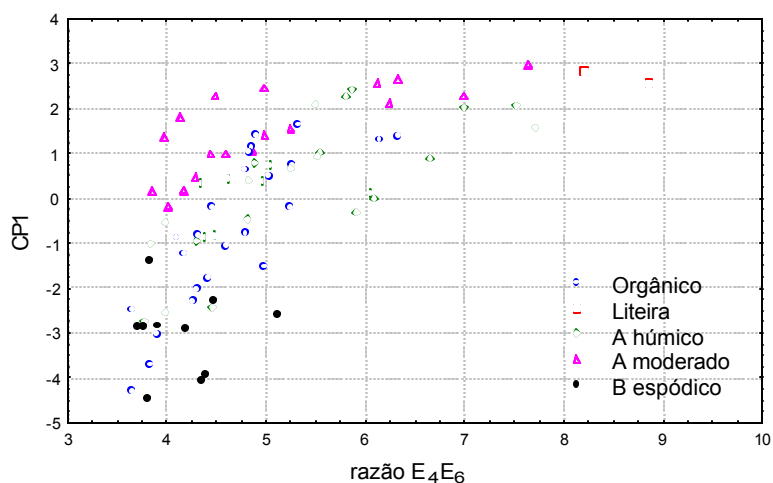
As variáveis, representadas pela absorvância nos diferentes comprimentos de onda, apresentaram elevada covariância entre si. A relação $E_4:E_6$ apresentou correlação negativa com a absorvância em todo o espectro, sendo esta crescente com o aumento do comprimento de onda (Quadro 5).

Quadro 5. Correlação entre a absorvância em diferentes pontos do espectro entre si e com a relação $E_4:E_6$ (n=84)

	$E_4:E_6$	ϵ_{380}	ϵ_{465}
ϵ_{380}	-0,6170**		
ϵ_{465}	-0,7230**	0,9795**	
ϵ_{665}	-0,7775**	0,9478**	0,9903**

Dada a alta correlação e covariância entre as variáveis, foi aplicada a análise fatorial a matriz de dados, procurando extrair o máximo de variância destes, eliminando as redundâncias, obtendo os eixos dos componentes principais, os quais são variáveis canônicas compostas pelo conjunto das variáveis (KOWALSKI, 1977). Foram selecionados apenas os componentes principais com autovalor maior que 1,0, obtendo-se apenas um componente principal, com autovalor de 62,7, contendo 97,2 % da variância total dos dados.

Observou-se que a maior parte da variância esteve contida na primeira componente principal, indicando a pobreza de informações da matriz de dados. Como as componentes principais são ortogonais e logo não correlacionados, uma vez extraída a maior parte da informação na primeira componente principal, a variância contida nas componentes menores apresentou uma baixa relação sinal:ruído. Pela análise dos pesos de cada variável sobre as componentes principais, observou-se que a primeira componente é principalmente composta



pela absorvidade em 470 nm e em torno desta, embora esteja fortemente correlacionada com todos os pontos do espectro.

Figura 7. Gráfico dos escores da primeira componente principal (CP1) em função da razão $E_4:E_6$ de ácidos húmicos extraídos de solos de Complexos Rupestre de Altitude

A CP1, assim como as absorvidades em todos os pontos do espectro, apresentou correlação positiva com a razão $E_4:E_6$ (Figura 7). Contudo, os escores de cada caso na CP1 foram mais apropriados para a discriminação das amostras quanto ao solo de origem, quando comparados a razão $E_4:E_6$. Amostras extraídas de horizontes espódicos e de turfeiras puderam ser distintas das demais pela CP1, embora apresentassem razão $E_4:E_6$ semelhantes.

Desta forma as soluções mais escuras, com aspecto betuminoso, apresentam baixa relação $E_4:E_6$, enquanto que aquelas mais claras e amarronzadas apresentam alta relação $E_4:E_6$. Segundo KONONOVA

(1966), a relação $E_4:E_6$ está relacionada a aromaticidade e ao grau de condensação dos ácidos húmicos, sendo usada como índice de humificação. Contudo, CHEN et al.(1977) contestam esta afirmativa e relacionam a razão $E_4:E_6$ ao tamanho das moléculas e ao peso molecular, sendo este índice correlacionado negativamente com o percentual de carbono e positivamente ao percentual de oxigênio e a acidez total da amostra.

Alguns autores têm usado a razão $E_4:E_6$ para diferenciar ácidos húmicos extraídos de diferentes classes de solos (RIVERO et al, 1998, TRUBETSKOJ et al., 1999). Embora a razão $E_4:E_6$ apresente a vantagem de não apresentar variações significativas quando medida em soluções de diferentes concentrações (CHEN et al., 1977), a absorvidade das soluções de ácido húmico no visível, e principalmente a informação extraída destas pela CP1 mostrou-se mais efetivo como estimador da aromaticidade das amostras. Este fato pode ser observado pela correlação entre estas variáveis e os dados da análise elementar (Quadro 6). A relação atômica H/C, que é uma medida do grau de aromaticidade de substâncias húmicas (STEELINK, 1985), apresentou maior correlação positiva com CP1 que com a razão $E_4:E_6$.

Quadro 6. Correlação entre as variáveis extraídas dos espectros de absorvidade no visível e as variáveis obtidas pela análise elementar.

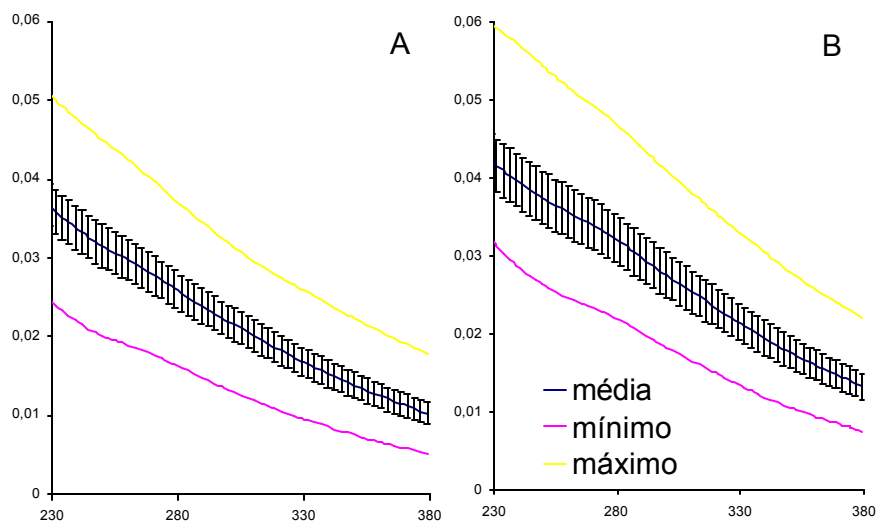
	C	H	N	H/C	C/N
$E_4:E_6$	-0,56**	0,49	0,38	0,52	-0,37
CP1	-0,85**	0,91	0,57	0,92	-0,70

3.3.2. Ultravioleta

Os espectros de absorvidade na faixa do UV, assim como na faixa do visível apresentaram pouca estrutura, não havendo a definição clara de picos. Espectros de soluções em meio alcalino apresentaram maior absorvidade que espectros de soluções em meio ácido, em todos os comprimentos de onda, indicando a presença de cromóforos pH dependentes (Figura 8).

O espectro obtido pela diferença entre os espectros em meio alcalino e em meio ácido revelaram um pico em aproximadamente 280 nm (Figura 9).

TSUSUKI e KUWATSUKA (1979) encontraram resultado semelhante atribuindo



este pico a cromóforos contendo benzeno substituído por hidroxilas e carboxílas.

Figura 8. Espectros de absorvidade de soluções de ácidos húmicos em meio ácido (a) e alcalino (b) na faixa do ultravioleta (desvio padrão indicado pelas barras verticais).

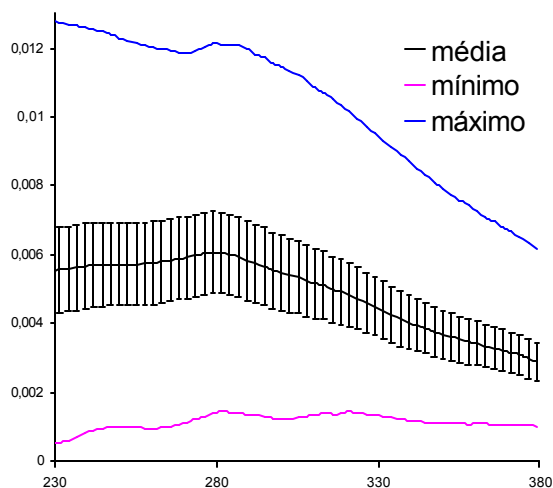
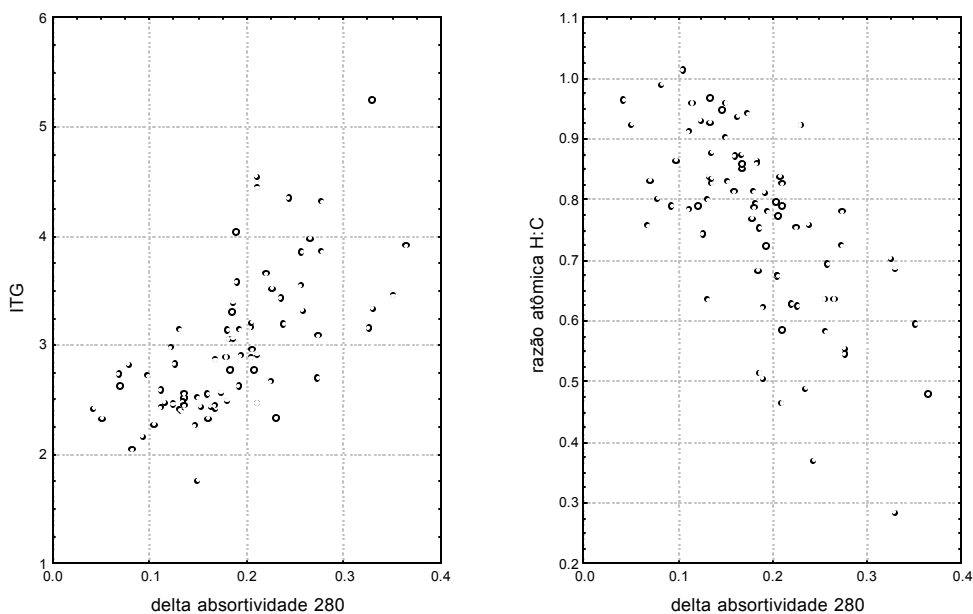


Figura 9. Espectro de absorvidade diferencial de soluções de ácido húmico na faixa do ultravioleta (desvio padrão indicado pelas barras verticais).

Amostras de maior aromaticidade, estimada pela análise elementar e pela termogravimetria, apresentaram maiores absorvidades pH dependentes enquanto que amostras de ácidos húmicos extraídos de serrapilheiras, portanto com baixo

grau de humificação, apresentaram os menores absorvâncias (Figura 10). Este resultado corrobora a observação de que compostos mais humificados apresentam maior concentração de grupos funcionais quando comparados a



compostos vegetais pouco alterados (KOGEL et al, 1988).

Figura 10. Relação entre absorvância diferencial e índices de humificação determinados pela termogravimetria e análise elemental de ácidos húmicos extraídos de solos em Complexos Rupestres de Altitude.

3.4. Análise discriminante dos grupos de tipologia vegetal e litologia em função das características dos ácidos húmicos

Procedeu-se a análise discriminante das amostras quanto a litologia e quanto a tipologia vegetal, utilizando-se variáveis relativas a caracterização físico química dos ácidos húmicos (Quadro 7). As amostras corretamente classificadas pelo modelo representam 71,43 % do total, como demonstrado na matriz de classificação (Quadro 8).

Quadro 7. Médias e desvios das características físico química dos ácidos húmicos extraídos de solos em Campos Rupestres de Altitude

Litologia	Tipologia vegetal	E ₄ :E ₆	ε 380	Δε 280	ITG	Q máx	C:N	H:C	O:C
a	Rupícolas (n=7)	4,97(0,77)	1,40(0,28)	0,23(0,04)	3,67(0,60)	526(13)	24,1(5,5)	0,68(0,11)	0,40(0,03)

Quartzito	Rupícolas (n=7)	4,97(0,77)	1,40(0,28)	0,23(0,04)	3,67(0,60)	526(13)	24,1(5,5)	0,68(0,11)	0,40(0,03)
Quartzito	Rupícolas (n=5)	5,30(0,63)	1,07(0,19)	0,19(0,09)	2,78(0,35)	504(11)	17,6(1,4)	0,85(0,07)	0,42(0,03)
	Campo (n=13)	4,94(1,11)	1,23(0,16)	0,19(0,06)	2,88(0,35)	497(27)	15,5(2,8)	0,76(0,07)	0,41(0,02)
	Mata (n=14)	5,98(1,52)	1,00(0,27)	0,15(0,04)	2,60(0,35)	481(38)	15,9(3,3)	0,83(0,12)	0,45(0,04)
Laterita	Rupícolas (n=6)	6,22(1,02)	0,80(0,08)	0,11(0,08)	2,46(0,11)	438(31)	16,2(1,0)	0,91(0,11)	0,44(0,02)

Quadro 8. Matriz de classificação pelo modelo discriminante das amostras de ácidos húmicos extraídos de complexos rupestres de altitude por tipologia vegetal e litologia

	Acerto %	Rupícola sobre quartzito	Campo sobre quartzito	Rupícola sobre rocha ígnea	Campo sobre rocha ígnea	Mata sobre rocha ígnea	Rupícola sobre laterita
Rupícola sobre quartzito	85,71	6	-	-	1	-	-
Campo sobre quartzito	81,82	-	9	-	1	1	-
Rupícola sobre rocha ígnea	80,00	-	-	4	-	1	-
Campo sobre rocha ígnea	53,85	-	2	2	7	2	-
Mata sobre rocha ígnea	71,43	-	1	-	2	10	1
Rupícola sobre laterita	66,67	-	1	-	-	1	4
Total	71,43	6	13	6	11	15	5

Ácidos húmicos extraídos dos estratos rupícolas sobre quartzito apresentaram o maior índice de acerto, enquanto amostras extraídas de solos sob campos sobre rochas ígneas foram classificadas em outros grupos, especialmente sobre a mesma litologia. Os ácidos húmicos extraídos de solos sobre lateritas formaram um grupo consistente, sendo significativamente discriminado dos demais grupos, assim como os ácidos húmicos extraídos dos estratos rupícolas sobre quartzito, o que pode ser observado pelas distâncias entre os grupos (Quadro 9). Os demais grupos de tipologia vegetal não puderam ser significativamente discriminados pelo modelo, indicando uma certa semelhança entre os ácidos húmicos extraídos destes ambientes.

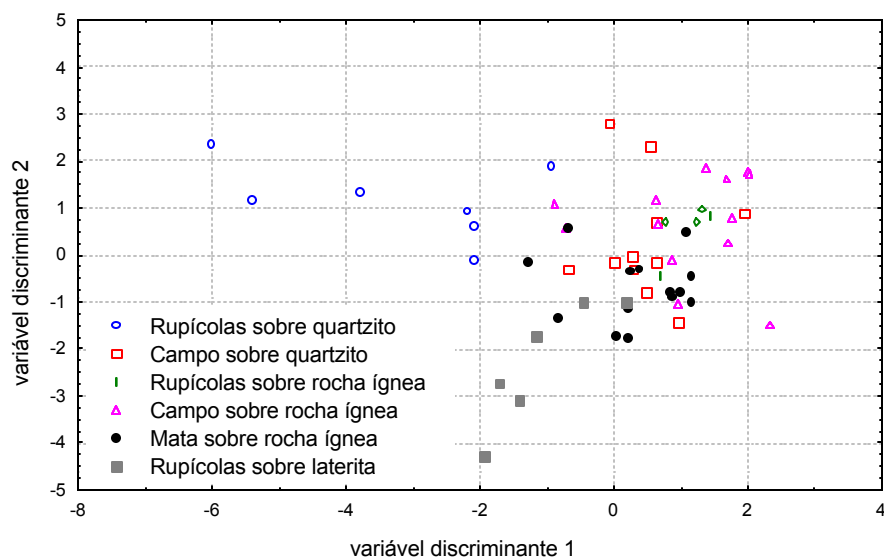
Quadro 9. Distâncias de Mahalanobis entre grupos de ácidos húmicos em diferentes tipologias vegetais e litologias

	Rupícola sobre quartzito	Campo sobre quartzito	Rupícola sobre granitóide	Campo sobre granitóide	Mata sobre granitóide
Campo sobre quartzito	18,2**				
Rupícola sobre granitóide	22,4**	3,4 ^{ns}			
Campo sobre granitóide	21,4**	3,8 ^{ns}	1,8 ^{ns}		
Mata sobre granitóide	18,3**	5,2*	5,0 ^{ns}	3,4 ^{ns}	
Rupícola sobre laterita	19,4**	11,6**	15,3**	16,3**	7,4**

O modelo foi formado por duas variáveis discriminantes (VD). A VD1 está relacionada ao índice termogravimétrico, a temperatura de máxima degradação e a relação C:N. A VD2 é formada por uma combinação onde as variáveis diretamente relacionadas à maior resistência e aromaticidade ($\Delta\epsilon_{280}$, ϵ_{380} , ITG, Q máx, C:N) têm correlação positiva e as variáveis diretamente relacionadas a características alifáticas ($E_4:E_6$, H:C, O:C) apresentam correlação negativa com a variável discriminante (Quadro 11).

Pela análise do gráfico entre as duas primeiras variáveis discriminantes (VD), observa-se que os ácidos húmicos extraídos dos estratos rupícolas sobre quartzito se diferem dos demais pela VD1 (Figura 11). Este resultado indica que os ácidos húmicos extraídos dos estratos rupícolas sobre quartzito são mais resistentes a termodegradação e apresentam maior relação C:N que as demais amostras, o que pode ser observado pelas médias destas variáveis para este grupo (Quadro 7). Estas características estão provavelmente relacionadas a forte lixiviação a que estão submetidos este solos, uma vez considerada sua textura arenosa e a sua exposição em virtude da baixa cobertura vegetal. Estas características associadas a um regime de alta pluviosidade, comum nestas áreas por fenômenos orográficos, promovem uma forte lixiviação, com a remoção de compostos mais solúveis, os quais são normalmente mais alifáticos e com

maior conteúdo de nitrogênio (GUGGEMBERGER e ZECH, 1991). A capacidade dos solos em reter substâncias húmicas solúveis está relacionada às características dos ácidos húmicos, sendo que solos com menor capacidade de retenção, logo com menor teor de ácidos fúlvicos, estão associados a ácidos húmicos mais aromáticos, com alta resistência a



termodegradação.

Figura 11. Gráfico das duas primeiras variáveis discriminantes extraídas do modelo para discriminação de ácidos húmicos extraídos de solos sob diferentes tipologias vegetais e litologias

Os ácidos húmicos extraídos de solos sobre lateritas distinguem-se dos demais pela VD2 (Figura 11). Os ácidos húmicos extraídos de solos sobre lateritas apresentam as maiores razões $E_4:E_6$ e $H:C$, e as menores absorvidades e resistência a termodegradação, sugerindo sua natureza menos condensada e maior presença de compostos alifáticos (Quadro 7). Estas características devem estar relacionadas ao alto teor de óxidos de Fe na fração argila destes solos (Capítulo 1), sugerindo a participação destes minerais na proteção da matéria orgânica do solo.

Quadro 10. Cargas relativas de cada variável utilizada no modelo discriminante por litologia e vegetação, sobre as variáveis discriminantes 1 e 2

$E_4:E_6$	ϵ 380	$\Delta\epsilon$ 280	ITG	Q máx	C:N	HC	O:C
-----------	----------------	----------------------	-----	-------	-----	----	-----

variável discriminante 1	0,05	-0,16	-0,10	-0,45	-0,12	-0,58	0,18	0,10
variável discriminante 2	-0,46	0,66	0,49	0,69	0,68	0,32	-0,52	-0,48

3.5. Análise discriminante dos grupos de horizontes de solos em função das características das substâncias húmicas

Pela análise discriminante observa-se que existem diferenças significativas entre as características dos ácidos húmicos extraídos de diferentes horizontes de solo. Observando-se as médias das variáveis de caracterização físico química destes compostos agrupados por horizonte de solos, observam-se contrastes significativos, especialmente entre as amostras de serrapilheira e de horizontes espódicos e as demais amostras (Quadro 11).

Quadro 11. Médias e desvios das variáveis relativas a caracterização físico química dos ácidos húmicos extraídos de solos em campos rupestres de altitude agrupados por horizonte de solo

	E ₄ :E ₆	ε 380	Δε 280	ITG	Q máx	C:N	HC	O:C
Orgânico (n=24)	4,74(0,6 6)	1,27(0,2 6)	0,20(0,0 5)	3,07(0,5 1)	501(35)	18,4(5,4)	0,75(0,1 1)	0,42(0,0 3)
Serrapilheira (n=2)	7,10(1,7 3)	0,72(0,1 4)	0,13(0,0 6)	2,24(0,2 9)	523(10)	19,7(6,6)	0,93(0,0 8)	0,47(0,0 1)
A húmico (n=22)	5,42(1,4 4)	1,16(0,2 5)	0,18(0,0 7)	2,93(0,5 1)	498(33)	16,8(4,0)	0,77(0,1 1)	0,42(0,0 3)
A moderado (n=9)	4,84(0,9 1)	0,90(0,1 6)	0,14(0,0 6)	2,55(0,1 7)	481(21)	16,3(1,5)	0,87(0,0 8)	0,44(0,0 2)
B espódico (n=10)	4,17(0,4 5)	1,67(0,1 6)	0,27(0,0 6)	3,89(0,7 1)	491(41)	26,7(6,6)	0,52(0,1 4)	0,38(0,0 3)

A significância destas diferenças é confirmada pelo modelo discriminante, o qual apresentou 67,2% de acerto na classificação das amostras (Quadro 12). Os ácidos húmicos provenientes de diferentes horizontes foram corretamente classificados com exceção das amostras provenientes de horizontes orgânicos e horizontes A húmicos que apresentaram forte sobreposição. Este fato é corroborado pela grande proximidade entre estes dois grupos (Quadro 12).

Quadro 12. Matriz de classificação pelo modelo discriminante das amostras de ácidos húmicos extraídos de complexos rupestres de altitude por horizonte de solo

Percentual de	Orgânico	Serrapilheira	A húmico	A moderado	B espódico
---------------	----------	---------------	----------	------------	------------

	acerto					
Orgânico	58,3	14	1	3	4	2
Serrapilheira	100,0	-	2	-	-	-
A húmico	50,0	6	2	11	3	-
A moderado	100,0	-	-	-	9	-
B espódico	90,0	1	-	-	-	9
Total	67,2	21	5	14	16	11

A semelhança entre amostras de ácidos húmicos extraídos de horizontes orgânicos e horizontes A húmicos demonstra que a separação entre estes horizontes é pouco clara, estando relacionada apenas ao teor de carbono total (EMBRAPA, 1999). VOLKOFF et al., (1984) relatam que quase a totalidade da matéria orgânica nestes solos é constituída por substâncias húmicas, sendo o carácter orgânico relacionado com a concentração de húmus, e não com o acúmulo de restos vegetais. A discriminação das amostras de serrapilheira, embora este grupo tenha apresentado grande distanciamento das demais amostras, teve sua significância comprometida pelo pequeno número de repetições.

O modelo foi formado por duas variáveis discriminantes (Quadro 13). A VD1 indica o grau de humificação e condensação das amostras sendo positivamente influenciada pelas absorvidades no UV e no visível, pelo índice termogravimétrico e pela relação C:N é negativamente relacionada as razões H:C e O:C. A VD2 está relacionada a razão $E_4:E_6$ (Quadro 14).

Pela análise do gráfico entre as duas primeiras variáveis discriminantes, observa-se que a VD1 permite discriminar os Horizontes B espódicos dos horizontes A moderados e das serrapilheiras (Figura 12). As amostras extraídas de horizontes espódicos estão entre as amostras de maior aromaticidade, ilustrada pelos altos valores médios de ITG, C:N e absorvidades no UV-Visível, e pelos baixos valores médios da razão $E_4:E_6$ e H:C (Quadro 11). TURNER e SCHNITZER (1962) já mostravam que substâncias húmicas extraídas de horizontes espódicos consistem predominantemente de estruturas aromáticas. Outros trabalhos, contudo, têm encontrado altos valores de razão $E_4:E_6$ para

ácidos húmicos extraídos de B espódicos (RIVERO et al., 1998), sugerindo um baixo grau de condensação, resultados estes contrários aos aqui apresentados. Observa-se que nos Complexos Rupestres de Altitude, em virtude das condições edafoclimáticas adversas, as plantas desenvolvem um acentuado metabolismo secundário, sendo comum nestas condições um a elevada produção de polifenóis (DAVIES et al., 1964). Estes compostos são solúveis e provavelmente participam da composição ácidos húmicos em Espodossolos, conferindo um caráter mais aromático, e um maior teor de grupos carboxílicos, justificando a maior absorvidade diferencial média em 280 nm encontrada nestes compostos (Quadro 11).

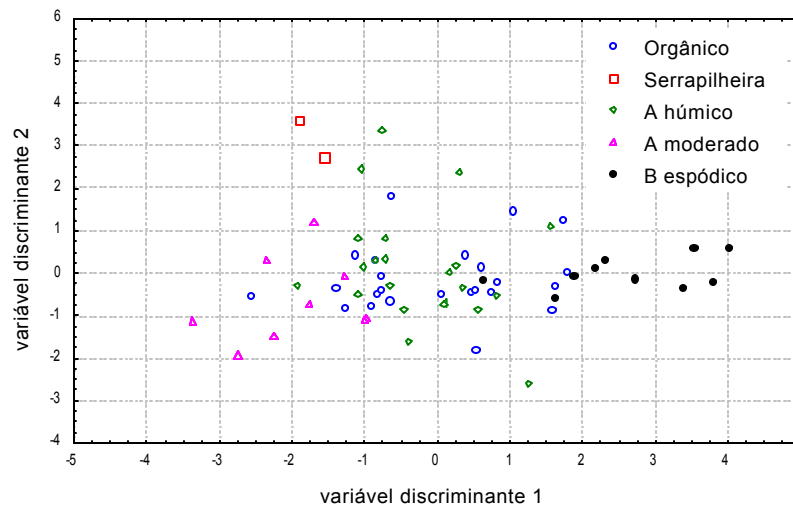


Figura 12. Gráfico das duas primeiras variáveis discriminantes extraídas do modelo para discriminação de ácidos húmicos extraídos de solos sob diferentes horizontes de solo

Quadro 13. Cargas relativas de cada variável utilizada no modelo discriminante por horizonte do solo, sobre as variáveis discriminantes 1 e 2

	$E_4:E_6$	ϵ 380	$\Delta\epsilon$ 280	ITG	Q máx	C:N	HC	O:C
variável discriminante 1	-0,25	0,77	0,51	0,61	0,01	0,48	-0,74	-0,41
variável discriminante 2	0,63	-0,27	-0,12	-0,20	0,30	0,14	0,17	0,32

Em um outro extremo encontram-se as amostras de horizontes A moderados e serrapilheiras, os quais apresentam características que indicam baixo grau de condensação e maior alifacidade (Quadro 11). Nos horizontes A

moderados não ocorre o acúmulo de material carbonizado como ocorre nos horizontes mais ricos em carbono e as substâncias húmicas são praticamente resultantes de processos mais recentes e por isso apresentam menor grau de condensação. Nas serrapilheiras, da mesma forma, as substâncias húmicas são recém formadas e portanto ainda muito semelhantes a lignina (KOGEL et al., 1988). Amostras destes dois horizontes são separadas pela VD2 (Figura 12). Os ácidos húmicos extraídos de serrapilheiras apresentam as maiores razões $E_4:E_6$, indicando seu caráter menos condensado em virtude do seu baixo grau de transformação.

4. Conclusões

Pela caracterização das substâncias húmicas observa-se um gradiente de grau de humificação das amostras, desde amostras pouco transformadas como as extraídas da serrapilheira, até amostras com alto grau de humificação como amostras de turfeiras (Organossolos) sobre o quartzito, mostrando haverem diferenças significativas nas características das substâncias húmicas extraídas de diferentes solos.

Nos solos onde ocorre acúmulo de matéria orgânica humificada (Organossolos e horizontes húmicos), esta apresenta alto grau de condensação e resistência a termodegradação, o que sugere a participação do fogo no processo de gênese e transformação das substâncias húmicas neste ambiente.

Os ácidos húmicos extraídos de horizontes espódicos apresentaram elevada aromaticidade e teores de grupos carboxílicos superiores aos encontrados nos demais pedoambientes estudados, o que pode estar relacionado a presença de polifenóis de origem vegetal.

A razão H:C, o índice termogravimétrico e a absorvidade no visível apresentaram boa correlação demonstrando consistência entre os resultados obtidos por diferentes técnicas.

5. Referências bibliográficas

- AIKEN, G.R. Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances. In: AIKEN et al. (Ed.) Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization. New York: John Wiley & Sons, 1985. 692p
- BAES, A.U., BLOOM, P.R. Fulvic acid ultraviolet-visible spectra: Influence of solvent and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, v.54, p.1248-1254, 1990
- BENITES, V.M, SCHAEFER, C.E.R.G., MENDONÇA, E.S. e MARTIN NETO, L. Caracterização da matéria orgânica e micromorfologia de solos sob Campos de Altitude no Parque Estadual da Serra do Brigadeiro. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 25:661-674, 2001
- CAMPANELLA, L. e TOMASSETTI, M. Thermogravimetric and IR analysis of different extracts of humic substances. *Thermochemica Acta*. 170:67-80. 1990
- CHEN, Y., SENESI, N., SCHNITZER, M. Information provide on humic substances by E_4/E_6 ratios. *Soil Sci. Soc. Am J.*, Madison, v.41, p.352-358, 1977.
- DAVIES, R.I., COULSON, C.B., LEWIS, D.A. Polyphenols in plant humus and soil: 3. *J. Soil Sci.*, London, v.15, p.299-309, 1964
- EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. EMBRAPA Solos, Rio de Janeiro, 1999, 412p
- ESTEVES, V.I. e DUARTE, A.C. Thermogravimetric properties of aquatic humic substances. *Marine Chemistry* 63: 225-233, 1999

- GLASER, B., BALASHOV, E., HAUMAIER, L., GUGGEMBERGER, G. e ZECH, W. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. *Organic Geochemistry*, 31:669-678. 2000
- GOMES, R.C. Estudo de melaninas de actinomicetos do solo por análise química e infravermelho. Tese de mestrado. UFRJ, Rio de Janeiro, 1994
- GUGGEMBERGER, G., ZECH, W. Dissolved organic carbon in forest floor leachates: simple degradation products or humic substances? *Sci. total Environ.*, Amsterdam, v.152, p.37-47, 1994
- HUFFMAN, E.W.D. e STUBER, H.A. Analytical methodology for elemental analysis of humic substances. p 433-455. In: Aiken et al. (Eds) *Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization*. Wiley, 1985
- IBARRA, J.V., MOLINER, R. e BONET, A.J. Thermal alteration of coal humic acids simulating early coalification. p. 1325-1330 In: Senesi, N. e Miano, T.M. (Eds) *Humic substances in the global environment and implications on human health*. Elsevier, 1994
- JENNRICH, R. I. Stepwise discriminant analysis. In K. Enslein, A. Ralston, & H.S. Wilf (Eds.), *Statistical methods for digital computers*. New York: Wiley. 1977
- KENNEDY, J., BILLETT, M.F., DUTHIE, D. et al. Organic matter retention in an upland humic Podzol; the effects of pH and solute type. *European J. Soil Sci.*, v.47, p.615-625, 1996.
- KOGEL, I., HEMPLING, R., ZECH, W. et al. Chemical composition of the organic matter in forest soils: 1. forest litter. *Soil Sci.*, Baltimore, v.146, n.2, p.124-136, 1988.
- KONONOVA, M.M. *Soil organic matter*. London: Pergamon Press, 1966. 450p
- KOWALSKI, B.R. *Chemometrics: Theory and application*. ACS symposium series 52, ACS, 1977
- KUITERS, A.T., MULDER, W. Water-soluble organic matter in forest soils: complexing properties and implications for soil equilibria. *Plant Soil*, The Hague, v.152, p.215-224, 1993.
- LIMA, H.N., BENITES, V.M., SCHAEFER, C.E.R.G., MELLO, J.W.V., KER, J.C. Caracterização de ácidos húmicos extraídos de Terra Preta de Índio. In: Mendonça et al. (Eds) *Resumos do IV Encontro brasileiro de substâncias húmicas*. P. 155-156. Viçosa. UFV. 2001
- MALCOLM, R.L. The uniqueness of humic substances in each of soil, stream and marine environments. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, v.232, p.19-30, 1990.
- MALCOLM, R.L. Factors to be considered in the isolation and characterization of aquatic humic substances. p.369-391, In: BOREN, H., ALLARD, B.

(Eds.) Humic substances in the aquatic and terrestrial environment. London: John Wiley e Sons, 1991.

- MANGRISH, A.S., LOBO, M.A, TANCK, C.B., WYPYCH, F., TOLEDO, E.B.S. e GUIMARÃES, E. Criterious preparation and characterization of earthworm-composts in view of animal waste recycling. Part I. Correlation between chemical, thermal and FTIR spectroscopic analyses of fourhumic acids from earthworm-composted animal manure. J. Braz. Chem. Soc. 11(2): 164-169, 2000
- RIVERO,C., SENESI, N., PAOLINI, J. e DORAZIO, V.D. Characteristics of humic acids of some Venezuelan soils. Geoderma 81:227-239. 1998
- SCHNITZER, M. Characteristics of organic matter extracted from podzol B horizons. Can. J. Soil Sci. 50:199-204. 1970
- SCHNITZER, M. Organic matter characterization. In: PAGE, A.L. et al. (Ed.) Methods of soil analysis. Part 2. Madison: SSSA, p.581-594. (Agronomy, 9).1982
- SHIMADZU, Thermogravimetric analyser software T50WA: User guide. SHIMADZU, 1989
- SHURYGINA, E.A., LARINA, N.K., CHUBAROVA, M.A. e KONONOVA, M.M. Differential thermal analysis(DTA) and thermogravimetry (TG) of soil humic substances. Geoderma 6:169-177. 1971
- STATSOFT, Inc., Statistica for Windows: user guide. Statsoft Incorporation, 293p. 1999
- STEELINK, C. Implications of elemental characteristics of humic substances. p. 457-476 In: Aiken et al. (Eds) Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization. Wiley, 1985
- STEVENSON, F.J. Humus chemistry. New York: Wiley, 1996. 443p
- SWIFT, R.S. Organic matter characterization. P 1011-1020. In: SPARKS et al. (Eds.) Methods of soil analysis Part 3: Chemical methods. Madison, SSSA. 1996.
- TSUTSUKI, K., KUWATSUKA, S. Chemical studies on soil humic acids:VII, pH dependent nature of the ultraviolet and visible absorption spectra of humic acids. Soil Sci. Plant Nutr., v.25, p.373-384, 1979.
- TURNER, R.C. e SCHNITZER, M. Thermogravimetry of the organic matter of a Podzol. Soil Science 93(4):225-232. 1962
- VOLKOFF, B., CERRI, C.C., MELFI, A.J. Húmus e mineralogia dos horizontes superficiais de três solos de campos de altitude dos estados de Minas Gerais, Paraná e Santa Catarina. R. Bras. Ci. Solo, Campinas, v.8, p.277-283, 1984.
- YOEMANS, J.C., BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. Commun. Soil Sci. Plant Anal., New York, v.19, n.13, p.1467-1476, 1988.

CONCLUSÕES GERAIS

Na área estudada foram encontrado de alguns solos cuja classificação não é contemplada no Sistema Brasileiro de Classificação ao nível do terceiro e quarto níveis categórico, sendo necessárias algumas adaptações e a inclusão de novos grupos, sugeridas no texto, permitindo a distinção e inclusão destes solos.

O controle edáfico sobre a vegetação pode ser evidenciado nas áreas estudadas. A vegetação aumenta seu porte com o aumento da espessura do solum e da matriz mineral, e conseqüentemente a capacidade do solo em reter água e nutrientes. Diferenças significativas tanto nos atributos pedológicos quanto nas características físico químicas dos ácidos húmicos puderam ser observadas em solos sob diferente cobertura vegetal, sugerindo o controle edáfico sobre a vegetação e o papel da vegetação na qualidade da matéria orgânica do solo.

A litologia influencia as características dos solos e conseqüentemente o controle sobre a vegetação, em função do teor de minerais facilmente intemperizáveis, que são os precursores da matriz mineral do solo.

Apesar do isolamento geográfico, os solos sob uma mesma cobertura vegetal puderam ser correlacionados, indicando a ação de processos pedogenéticos semelhantes, sugerindo a possibilidade de uma maior expressão geográfica destes ambientes no passado.

Pela caracterização das substâncias húmicas observa-se um gradiente de grau de humificação das amostras, desde amostras pouco transformadas como as extraídas da serrapilheira, até amostras com alto grau de humificação como amostras de turfeiras (Organossolos) sobre o quartzito, mostrando haverem diferenças significativas nas características das substâncias húmicas extraídas de diferentes solos.

Nos solos onde observou-se acúmulo de matéria orgânica humificada (Organossolos e horizontes húmicos), esta apresentou alto grau de condensação e resistência a termodegradação, evidenciada pela razão H:C, pelo índice termogravimétrico e pela absorvidade no visível, sendo que estas informações apresentaram boa correlação entre si. Estas características sugerem a participação

do fogo no processo de gênese e transformação das substâncias húmicas neste ambiente.

Características relacionadas ao fracionamento de substâncias húmicas, como a relação EA/H, são indicadores do processo de podzolização, devendo ser este estudo ampliado para outros Espodossolos, objetivando estabelecer atributos diagnósticos relacionados a composição orgânica para horizontes espódicos. Além disso, os ácidos húmicos extraídos de horizontes espódicos apresentaram elevada aromaticidade e maiores concentração de grupos carboxílicos, o que os distinguem dos ácidos húmicos extraídos de outros pedoambientes.