

LUIZ FELIPE MESQUITA

GÊNESE E GEOQUÍMICA DE SOLOS INFLUENCIADOS POR CARBONATOS NA
FAIXA ATLÂNTICA DO SUDESTE BRASILEIRO

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
2015

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa – Câmpus Viçosa**

T

M586g
2015 Mesquita, Luiz Felipe, 1984-
Gênese e geoquímica de solos influenciados por carbonatos na
faixa Atlântica do Sudeste brasileiro / Luiz Felipe Mesquita. –
Viçosa, MG, 2015.
xviii, 208f. : il. 29 cm.

Ínclui anexos.

Orientador: João Carlos Ker .

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Ciência do Solo. 2. Mineralogia. 3. Rochas carbonáticas.
4. Calcário. 5. Bacias hidrográficas. 6. Geoquímica. 7. Isótopos
estáveis. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Solos e Nutrição de Plantas. Programa de Pós-graduação em
Solos e Nutrição de Plantas. II. Título.

CDD 22. ed. 631.4

LUIZ FELIPE MESQUITA

GÊNESE E GEOQUÍMICA DE SOLOS INFLUENCIADOS POR CARBONATOS NA
FAIXA ATLÂNTICA DO SUDESTE BRASILEIRO

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: 31 de agosto de 2015.

Maurício Paulo Ferreira Fontes
(Coorientador)

Carlos Ernesto G. R. Schaefer

Diego Lang Burak

Fabio Soares de Oliveira

João Carlos Ker
(Orientador)

Dedico

a minha avó Maria José (in memoriam),
aos meus pais Luiz Alberto e Maria Fátima,
a minha tia Olga Maria,
a minha irmã Clariana e
a minha princesa Larissa,
por estarem presentes em minha vida.

Ofereço

a Deus acima de tudo,
a minha pátria,
aos meus mestres e,
a todos que buscam conhecimento.

AGRADECIMENTOS

A Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), por financiarem meus estudos, no Brasil e nos EUA.

A Universidade Federal de Viçosa (UFV), especialmente aos professores e funcionários do Departamento de Solos (DPS), pela oportunidade de realizar este curso.

Ao professor João Carlos Ker, pela amizade acima de tudo, pelo apoio, pela grandeza dos ensinamentos, e por me passar a confiança necessária para a realização deste trabalho, desde quando nos conhecemos.

Ao professor Maurício Paulo Ferreira Fontes, pelos ensinamentos, pela confiança e pelo importante apoio para a realização de parte desta tese na Universidade da Califórnia, em Berkeley.

Ao Professor Ronald Amundson, pelos ensinamentos, pela oportunidade oferecida e pelos momentos compartilhados durante o período em que estive na Califórnia.

Ao professor Carlos Ernesto G. R. Schaefer, pelos ensinamentos e pelo apoio para realização das análises.

Ao professor Felipe Vaz Andrade, pela co-orientação e pela amizade, desde o período de graduação.

Ao pesquisador da Embrapa Solos Guilherme Kangussú Donagemma, pela efetiva colaboração com as análises.

Ao professor Liovando Marciano Costa, do departamento de solos da UFV, pelos ensinamentos e pelo apoio durante meu período de doutorado.

Ao professor Luis Henrique Mendes da Silva, do departamento de química da UFV, pelo suporte com as análises no infravermelho.

As secretárias do departamento, Claudinha e Luciana, pela contínua colaboração, sempre que solicitadas, e aos técnicos dos laboratórios do departamento, Chico, Edimaldo, Mário, Carlinhos, Paulo, pela ajuda com os equipamentos, reagentes, organização e amizade.

Aos técnicos Gilmar Valente e Karla Ribeiro, do Núcleo de Microscopia e Microanálises (NMM) da UFV, pelo grande auxílio com as análises micromorfológicas.

Aos Drs. Stefania Mambelli e Wenbo Yang do Center for Stable Isotope Biogeochemistry, da Universidade da Califórnia, em Berkeley, e aos Drs. Xiaomei Xu e John Southon do Keck-Carbon Cycle AMS facility, da Universidade da Califórnia, em Irvine, pela cooperação com as análises isotópicas.

Aos colegas, Wedisson, Nicolás, Jeferson, Diogo, Danilo, Vinício, Pablo, Bárbara, Silmara, Aline, Gabriel, Fernanda, Lucíola, Gelton, Léo Jackson, Camila, Mateus, Diego, João Reis, Raquel, e outros, por participarem desta jornada e tornarem minha vida acadêmica em Viçosa-MG mais agradável.

Aos colegas Marco Pfeiffer, Erick Oerter, Kari Finstad, Chelsea Steel, Quay Stearns, Anne Drummond, Alexis Peschot, e Chisheng Li, pela agradável companhia durante o período em Berkeley-CA.

Sinceramente, muito obrigado!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xiii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvii
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 - Solos sob influência de rochas carbonáticas.....	2
2.2 - O Domínio geológico Italva.....	5
3. CARACTERIZAÇÃO REGIONAL.....	9
3.1 - Histórico de ocupação.....	9
3.2 - Vegetação natural.....	10
3.3 - Clima.....	10
3.4 - Relevo.....	11
3.5 - Material de origem.....	12
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	13
CAPITULO 1 - CARACTERIZAÇÃO PEDOMORFOMÉTRICA DE UMA MICROBACIA HIDROGRÁFICA SOB INFLUÊNCIA DE ROCHAS CARBONÁTICAS.	
RESUMO.....	20
ABSTRACT.....	21
1. INTRODUÇÃO.....	22
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	23

2.1. Descrição da área de estudo.....	23
2.2. Base cartográfica e processamento dos dados.....	24
2.3. Caracterização morfométrica da microbacia.....	25
2.4. Coleta e análises das amostras de solo.....	25
2.5. Análise dos dados.....	27
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
3.1. Características físicas.....	28
3.2. Características topográficas.....	29
3.3. Características morfométricas.....	32
3.4. Características pedológicas.....	34
3.4.1. Atributos físicos dos solos.....	34
3.4.2. Atributos químicos dos solos.....	37
3.5. Relação entre as características topográficas e pedológicas.....	40
4. CONCLUSÕES.....	41
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	42

CAPITULO 2 - GÊNESE DE SOLOS VERMELHOS SOB INFLUÊNCIA DE ROCHAS CARBONÁTICAS NO SUDESTE DO BRASIL.

RESUMO.....	48
ABSTRACT.....	49
1. INTRODUÇÃO.....	50
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	51
2.1. Descrição da área de estudo.....	51
2.2. Contexto litológico.....	51
2.3. Coleta e preparo das amostras.....	52
2.4. Análises físicas e químicas de rotina.....	54
2.5. Ataque sulfúrico da terra fina.....	54
2.6. Extrações seletivas na fração argila.....	55
2.7. Composição elementar da terra fina e dos materiais de origem.....	55
2.8. Composição mineralógica da terra fina.....	55
2.9. Micromorfologia dos solos.....	56
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
3.1. Atributos morfológicos.....	57
3.2. Atributos físicos.....	58

3.3. Atributos químicos.....	59
3.3.1. Análises químicas de rotina.....	59
3.3.2. Ataque sulfúrico da terra fina.....	62
3.3.3. Extrações seletivas de Fe, Al, Si e Mn da fração argila.....	63
3.3.4. Composição elementar da terra fina e dos materiais de origem.....	66
3.4. Composição mineralógica da terra fina.....	69
3.5. Atributos micromorfológicos.....	74
3.6. Processos pedogenéticos.....	79
4. CONCLUSÕES.....	81
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	82

CAPITULO 3 - COR, SUPERFÍCIE ESPECÍFICA E ALUMINOSSILICATOS DA ARGILA DE SOLOS INFLUENCIADOS POR ROCHAS CARBONÁTICAS NO NOROESTE FLUMINENSE.

RESUMO.....	94
ABSTRACT.....	95
1. INTRODUÇÃO.....	96
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	97
2.1. Descrição da área de estudo.....	97
2.2. Características dos solos.....	98
2.3. Preparo das amostras.....	99
2.4. Superfície específica.....	99
2.5. Espectroscopia no infravermelho (IR).....	100
2.6. Difração de raios-X (DRX).....	100
2.6.1. Argilominerais com estrutura 2:1.....	100
2.6.2. Caulinita.....	100
2.7. Microscopia eletrônica.....	102
2.8. Desordem estrutural da caulinita.....	102
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	104
3.1. Cor e superfície específica.....	104
3.2. Espectros de infravermelho.....	106
3.3. Difração de raios-x.....	108
3.3.1. Argilominerais com estrutura 2:1.....	108
3.3.2. Caulinita.....	110
3.4. Desordem estrutural da caulinita.....	114

4. CONCLUSÕES.....	117
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	118
CHAPTER 4 - GEOCHEMISTRY AND STABLE ISOTOPES OF MOLLISOLS FROM A CALCAREOUS PROVINCE IN SOUTHEASTERN BRAZIL.	
ABSTRACT.....	125
RESUMO.....	126
1. INTRODUCTION.....	127
2. MATERIALS AND METHODS.....	129
2.1. Field site description.....	129
2.2. Setting of soils.....	130
2.3. Soil elemental composition.....	130
2.4. Total C, N and isotopic analysis.....	132
2.4.1. Acid treatment.....	132
2.4.2. Soil organic matter.....	132
2.4.3. Carbonates.....	133
2.5. Mineralogical analysis.....	134
2.6. Scanning electron microscope study.....	135
3. RESULTS AND DISCUSSION.....	136
3.1. Major elements chemistry of soils and parent materials.....	136
3.2. Molecular ratios and soil-forming processes.....	138
3.3. Mineralogy of the subsurface horizons (Bt and Ck).....	141
3.4. Total carbon and nitrogen contents of soils.....	143
3.5. Isotopic composition of soil organic matter.....	144
3.6. Isotopic composition of carbonates.....	147
3.7. Carbonate accumulation.....	152
3.8. Morphology of carbonate nodules in the calcic horizons.....	153
4. CONCLUSIONS.....	156
6. REFERENCES.....	159
ANEXO 1 - IDENTIFICAÇÃO DOS PONTOS DE TRADAGEM.....	176
ANEXO 2 - MAPA MICROBACIA CÓRREGO DUAS BARRAS.....	177
ANEXO 3 - MATRIZES DE CORRELAÇÃO DE PEARSON.....	178
ANEXO 4 - DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA DOS PERFIS.....	180

ANEXO 5 - SEPARAÇÃO ARGILA FINA.....	207
ANEXO 6 - LARGURA A MEIA ALTURA DA CAULINITA E DO QUARTZO.....	208

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização da principal área de ocorrência do Domínio Italva, e das unidades que o compõe, conforme o mosaico das cartas na escala 1:100.000, do Serviço Geológico do Brasil (CPRM): Folha Itaperuna (SF24-V-C-I); Folha São Fidélis (SF24-V-C-IV); Folha Santo Antônio de Pádua (SF23-X-D-VI) e Folha Casimiro de Abreu (SF23-Z-B-III).....	5
Figura 2. Médias de temperatura e precipitação mensais, obtidas de séries históricas entre 1969 e 2000, para Italva-RJ.....	11
Figura 1.1. Pontos de coleta das amostras de solo, e unidades litológicas da microbacia hidrográfica Córrego Duas Barras.....	26
Figura 1.2. Modelo digital de elevação (MDE) e rede de drenagem, na área da microbacia hidrográfica Córrego Duas Barras, Italva-RJ.....	30
Figura 1.3. Blocos diagramas dos transectos: A-A' do alto curso (Alinhamentos Serranos); B-B' do médio curso (Domínio Colinoso); e C-C' do baixo curso (Depressão Interplanáltica), da microbacia hidrográfica Córrego Duas Barras.....	31
Figura 1.4. Gráfico ternário de distribuição das classes texturais, em função dos teores de areia, silte e argila das amostras de solo coletadas na microbacia Córrego Duas Barras.....	36
Figura 2.1. Localização dos pontos de descrição e coleta dos solos, sobre as principais unidades litológicas do Domínio italva.....	52
Figura 2.2. Perfis de solo coletados: P1 - Cambissolo sob calcário (CX), P2 - Cambissolo sob calcário (CX), P3 - Argissolo sob anfíbolito (PV), P4 - Argissolo sob calcário, e P10 - Argissolo sob gnaisse.....	53
Figura 2.3. Difractogramas da fração areia dos horizontes A (a) e B (b).....	70
Figura 2.4. Difractogramas da fração silte dos horizontes A (a) e B (b).....	71
Figura 2.5. Difractogramas das frações argila natural dos horizontes A (a) e B (b).....	72
Figura 2.6. Curva de retenção de água no solo, dos perfis derivados de calcário (a), anfíbolito (b) e gnaisse (c).....	76
Figura 2.7. Microfotografias, em luz plana com aumento de 4x, de lâminas delgadas dos: horizontes Ap (a) e Bi (b) do solo derivado de calcário (P1); horizontes Ap (c) e Bt (d) do solo derivado de anfíbolito (P3); e horizontes Ap (e) e Bt2 (f) do solo derivado de gnaisse (P10).....	77

Figura 3.1. Localização da área de estudo.....	97
Figura 3.2. Espectros de infravermelho (FTIR) da fração argila dos solos (em transmitância) de amostras dos horizontes A (a) e B (b).....	107
Figura 3.3. Difractogramas de raios-X da argila, em amostras saturadas com potássio (K25°C) e aquecidas (K350°C, K550°C), saturadas com magnésio (Mg25°C) e solvatadas com glicerol (MgGl25°C), do horizonte A (a) e do horizonte B (b). A distância basal d(001) é dada em nanômetros (nm).....	108
Figura 3.4. Difractogramas de raios-X da argila natural (linha preta) e da argila desferrificada (linha cinza), em amostras do horizonte A (a) e do horizonte B (b).....	111
Figura 3.5. Equações de regressão para as relações entre: largura à meia altura da caulinita (LMA_{001}) na argila natural e o índice de avermelhamento das argilas total (at), grossa (ag) e fina (af) (a); largura à meia altura da caulinita (LMA_{001}), na argila natural e desferrificada, e os valores de Al_2O_3/Fe_2O_3 obtida pelo ataque sulfúrico da terra fina (b).....	112
Figura 3.6. Dimensões dos eixos a e b, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) de cristais de caulinita com forma hexagonal, na fração argila ($< 2 \mu m$).....	113
Figura 3.7. Espectro de infravermelho da fração argila (em absorvância), na região das bandas da caulinita.....	115
Figure 4.1. Map of the research area.....	129
Figure 4.2. Schematic representation of the soil horizons in pedons P5, P6, P11 and P12.....	130
Figure 4.3. Carbonate nodules sampling.....	134
Figure 4.4. Selected molecular ratios: elemental mobility (a), bases loss (b), clay formation (c) salinization, (d) alkalization (e) and calcification (f).....	139
Figure 4.5. X-ray diffractograms of the sand (a), silt (b) and clay (c).....	142
Figure 4.6. Distribution of organic carbon (OC) and inorganic carbon ($IC = TC - OC$) (a); Ratio of organic carbon (OC) to nitrogen (N) (b).....	144
Figure 4.7. Relationship between the $\delta^{13}C$ value of SOM and organic carbon (OC) content (a); Relationship between $\delta^{15}N$ values and nitrogen (N) content (b).....	145
Figure 4.8. Distribution of organic carbon, by vegetation type, calculated from factor F, in Eq.3.2.....	146

Figure 4.9. Distribution of $\delta^{13}\text{C}$ values from soil organic matter (SOM), carbonates (measured) and CaCO_3 -SOM equilibrium (calculated, see equation 4.4), with depth (a); Steady state carbon isotopic composition of soil carbon dioxide for different soil respiration rates using the model of Cerling (1984), modified by Amundson et al. (1998) (b). $P = 1 \text{ atm}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $D_s^{13} = 0.02091 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $L = 100 \text{ cm}$; $\delta^{13}\text{C}$ (respired CO_2) = $-21.43 \text{ }^\circ\text{‰}$; $\delta^{13}\text{C}$ (atmospheric) = $-6.5 \text{ }^\circ\text{‰}$, at 200 ppmV.....	148
Figure 4.10. Distribution of monthly rainfall $\delta^{18}\text{O}$ values, air temperature and precipitation for both study sites (a); Distribution of soil water $\delta^{18}\text{O}$ values, calculated from carbonate O isotope values, at $24 \text{ }^\circ\text{C}$ (red line is the mean $\delta^{18}\text{O}$ value of soil water at $27 \text{ }^\circ\text{C}$, and blue line is the mean $\delta^{18}\text{O}$ value of soil water at $21 \text{ }^\circ\text{C}$) in depth and the monthly rainfall $\delta^{18}\text{O}$ values (b).....	151
Figure 4.11. Mean monthly precipitation (P) and potential evapotranspiration (ETP) calculated according Thornthwaite (1948) for Italva and Cachoeiro de Itapemirim (a); Mean monthly water balance calculated according Thornthwaite and Mather (1955) for Italva and Cachoeiro de Itapemirim (b).....	152
Figure 4.12. Scanning electron microscope (SEM) photomicrographs of the external (a, c and e) and internal (b, d and f) forms of carbonate nodules, collected in the calcic horizons (Ck) of pedons P6, P11 e P12.....	154

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Características morfométricas avaliadas na microbacia hidrográfica Córrego Duas Barras.....	25
Tabela 1.2. Características físicas da microbacia hidrográfica Córrego Duas Barras.....	28
Tabela 1.3. Distribuição da área nos diferentes níveis de altitude, de acordo com o modelo digital de elevação (MDE) da microbacia hidrográfica Córrego Duas Barras (MCDB), conforme as unidades geomorfológicas.....	29
Tabela 1.4. Distribuição da área nas diferentes classes de relevo na microbacia hidrográfica Córrego Duas Barras.....	31
Tabela 1.5. Distribuição das faces de exposição das encostas na microbacia hidrográfica Córrego Duas Barras.....	32
Tabela 1.6. Características morfométricas da microbacia hidrográfica Córrego Duas Barras.....	33
Tabela 1.7. Estatística descritiva do resultado das análises físicas, das amostras de solos coletadas na microbacia hidrográfica Córrego Duas Barras.....	35
Tabela 1.8. Estatística descritiva do resultado das análises químicas, das amostras de solos coletadas na microbacia hidrográfica Córrego Duas Barras.....	37
Tabela 1.9. Estatística descritiva dos resultados do ataque sulfúrico, das amostras de solos coletadas na microbacia hidrográfica Córrego Duas Barras.....	39
Tabela 1.10. Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre os atributos topográficos e pedológicos da microbacia hidrográfica Córrego Duas Barras.	40
Tabela 2.1. Descrição geral dos perfis de solo.....	53
Tabela 2.2. Atributos morfológicos dos solos coletados.....	58
Tabela 2.3. Composição granulométrica, relações texturais, argila dispersa em água (ADA), e densidade de partículas (Dp), dos solos.....	59
Tabela 2.4. Características químicas do complexo sortivo, carbono orgânico total, fósforo remanescente e equivalente de carbonato de cálcio, dos solos.....	60
Tabela 2.5. Resultados do ataque sulfúrico na TFSA.....	62

Tabela 2.6. Teores de Fe, Al, Si e Mn extraídos da fração argila por ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) e oxalato de amônio (Ox), teores de Fe e Al extraídos da fração argila por pirofosfato de sódio (Py), teores estimados de óxidos de ferro (Fe_a) e de alumínio (Al_a) mal cristalizados, e substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} (SI).....	64
Tabela 2.7. Teores de elementos maiores dos solos e dos materiais de origem.....	67
Tabela 2.8. Teores de elementos traços dos solos e dos materiais de origem.....	68
Tabela 2.9. Descrição micromorfológica, dos horizontes A e B, dos solos derivados de calcário (P1), anfíbolito (P3) e gnaíse (P10).....	75
Tabela 3.1. Características físicas e químicas dos perfis de solo utilizados no estudo....	98
Tabela 3.2. Cor, taxa de avermelhamento (RR), fator de avermelhamento (RF) das frações argila total (At), argila grossa (Ag) e argila fina (Af), e superfície específica da fração argila total (SEarg).....	105
Tabela 3.3. Distância interplanar d(001), largura à meia altura (LMA_{001}), índice de assimetria ¹ (IA_{001}), diâmetro médio do cristal ² (DMC_{001}), número médio de camadas ³ (NMC) e superfície específica ⁴ (SE_{Ct}) da caulinita da argila natural e desferrificada ⁵	110
Tabela 3.4. Grau de desordem estrutural de caulinitas da fração argila obtidos por espectroscopia no infravermelho (IR), e por difração de raios X (DRX).....	116
Table 4.1. Site information of the soil profiles.....	131
Table 4.2. Morphological, physical and chemical characteristics of the soils.....	131
Table 4.3. Major-element composition of soils.....	137
Table 4.4. Carbon and nitrogen contents of soils, stable isotope values ($\delta^{13}C$; $\delta^{15}N$) and radiocarbon ages (^{14}C) of soil organic matter.....	143
Table 4.5. Stable isotope values ($\delta^{13}C$; $\delta^{18}O$) and radiocarbon ages (^{14}C) of soil carbonates, carbonate nodules and limestone.....	147
Table 4.6. Estimated annual soil respiration rate (SR), according to mean annual temperature ($T = ^\circ C$) and mean annual precipitation ($P = mm$).....	150

RESUMO

MESQUITA, Luiz Felipe, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2015. **Gênese e geoquímica de solos influenciados por carbonatos na faixa atlântica do sudeste brasileiro.** Orientador: João Carlos Ker. Coorientadores: Maurício Paulo Ferreira Fontes e Felipe Vaz Andrade.

Com o objetivo de avaliar a pedogênese em ambiente tropical sob influência de rochas carbonáticas, selecionou-se uma área entre o norte do Estado do Rio de Janeiro e o Sul do Estado do Espírito Santo, onde são comuns os afloramentos de mármore e calcários. A relação solo-relevo foi avaliada em uma microbacia hidrográfica através de suas características pedomorfológicas. A pedogênese foi avaliada por meio das características físicas, químicas, mineralógicas e micromorfológicas de perfis de Cambissolos Háplicos e Argissolos Vermelhos, derivados de calcário, anfíbolito e gnaisse. A geoquímica foi avaliada em perfis de Argissolo Vermelho, Chernossolo Háptico e Chernossolos Rêndzicos, derivados de anfíbolito e calcário. Os principais resultados encontrados foram: (i) a altitude foi o atributo topográfico mais correlacionado com as características físicas e químicas dos solos da microbacia Córrego Duas Barras; (ii) os Cambissolos Háplicos e Argissolos Vermelhos, derivados de calcário, anfíbolito e gnaisse, são bem drenados, pouco profundos, vermelhos, bem estruturados, argilosos, moderadamente ácidos a praticamente neutros, eutróficos, não carbonáticos e com atividade da fração argila variando de moderadamente baixa a média. Possuem traços de minerais alteráveis, como feldspatos, hornblenda, talco e minerais 2:1, resultado de um processo de intemperismo moderado, onde a remoção da sílica liberada dos minerais não atingiu níveis elevados; (iii) a argiluviação não demonstra ser o processo pedogenético mais expressivo na formação do gradiente textural dos Argissolos; (iv) os solos desenvolvidos de calcário, por estarem em local de drenagem desimpedida não apresentam o processo de carbonatação, ao passo que seus valores de pH mais elevados facilitam a ferruginização, formando solos mais vermelhos, com maiores teores de óxidos de ferro, cujos valores de substituição isomórfica de Fe por Al são característicos da hematita; (v) fração argila dos Cambissolos Háplicos e Argissolos Vermelhos, derivados de calcário, anfíbolito e gnaisse, é predominantemente caulinítica, e apresenta traços de esmectitas e cloritas, com possibilidade de hidróxi nas entrecamadas; (vi) as caulinitas são pouco

espessas, com superfície específica média maior do que as geralmente observadas para este mineral; (vii) a LMA_{001} da caulinita foi menor na argila tratada com DCB, e maior nos solos derivados de calcário; (viii) o índice de cristalinidade da caulinita foi ligeiramente maior na fração argila grossa dos Cambissolos Háplicos e Argissolos Vermelhos; (ix) os principais processos pedogenéticos dos Chernossolos foram a lixiviação no horizonte superficial, a formação de argila no horizonte textural, e a calcificação nos horizontes sub superficiais; (x) a MOS apresenta depleção nos valores $\delta^{13}C$ com o aumento da profundidade e enriquecimento com o aumento do teor de COT nos Chernossolos; (xi) os solos apresentam dois padrões diferentes de distribuição de $\delta^{15}N$ em profundidade: enriquecimento com o aumento da profundidade para o solo não-carbonático; e depleção com o aumento da profundidade para os solos carbonáticos; (xii) a idade ^{14}C da MOS variou de 295 a 7190 anos BP entre a superfície e a sub superfície, respectivamente; (xiii) não foram observadas diferenças isotópicas significativas para os valores de $\delta^{18}O$ e $\delta^{13}C$ entre os carbonatos do solo e dos nódulos carbonáticos; (xiv) os valores ^{14}C dos nódulos carbonáticos revelaram idade Pleistocênica; (xv) os valores de $\delta^{13}C$ dos nódulos carbonáticos apresentaram maior equilíbrio isotópico com a vegetação do que com atmosfera; (xvi) os valores médios de $\delta^{18}O$ entre a borda e o núcleo sugerem que a precipitação dos nódulos carbonáticos, ao longo do tempo, ocorre provavelmente sempre na mesma estação.

ABSTRACT

MESQUITA, Luiz Felipe, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, August, 2015. **Genesis and geochemistry of carbonate-affected soils on the brasilian Atlantic coast.** Adviser: João Carlos Ker. Co-advisers: Maurício Paulo Ferreira Fontes and Felipe Vaz Andrade.

Aiming to evaluate the pedogenesis in tropical environment under the influence of carbonate rocks, was selected an area between the northern of the State of Rio de Janeiro and south of the State of Espírito Santo, where marble and limestone are abundant. The soil-relief relationship was evaluated in a watershed through its pedomorphometric features. The pedogenesis was evaluated by the physical, chemical, mineralogical and micromorphological characteristics of Inceptisols and Ultisols derived from marble, amphibolite and gneiss. The geochemistry was evaluated in Mollisols derived from amphibolite and marble. The main results were: (i) the elevation was the topographic attribute more correlated with the physical and chemical soil characteristics of the watershed Córrego Duas Barras; (ii) Inceptisols and Ultisols, derived of marble, amphibolite and gneiss, are well drained, shallow, red, well structured, clayey, moderately acidic to slightly alkaline, eutrophic, carbonate free, and clay activity ranging from moderately low to medium. They have traces of labile minerals such as feldspars, hornblende, talc and 2:1 minerals, result of a moderate weathering process, where the removal of silica released from minerals has not reached a high level; (iii) the argilluviation is not the most significant pedogenic process to formation of textural gradient in the Ultisols; (iv) the soils developed from marble, because they are in unobstructed drainage site does not have the carbonation process, while its higher pH values facilitating ferruginization forming more redness soils, with higher iron oxide contents, whose the values of isomorphic substitution Fe by Al are characteristic of hematite; (v) the clay fraction of Inceptisols and Ultisols derived from limestone, amphibolite and gneiss, is predominantly kaolinite, and shows traces of smectite and chlorite, with the possibility of hydroxy interlayer; (vi) the kaolinite are thin, with an specific surface higher than usually observed for this mineral; (vii) the LMA_{001} of kaolinite was lower in the clay treated with DCB, and higher in soils derived of marble; (viii) the kaolinite index of crystallinity was slightly higher in the coarse clay of Inceptisols and Ultisols; (ix) the main pedogenic processes of Mollisols consist of leaching in the surface horizons, formation of clay in the textural horizon, and

calcification in the sub surface horizons; (x) the SOM shows a depletion in $\delta^{13}\text{C}$ values with increasing depth and enrichment with increasing TOC content in the Mollisols; (xi) the soils have two different patterns of $\delta^{15}\text{N}$ distribution in depth: enrichment with increasing depth to the carbonate-free soil; and depletion with increasing depth to the carbonatic soils; (xii) the ^{14}C age of SOM ranged 295-7190 y BP, between the surface and the sub surface, respectively; (xiii) there were no significant differences for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values between the soil carbonates and nodules carbonates; (xiv) the ^{14}C values of carbonate nodules revealed Pleistocene age; (xv) the $\delta^{13}\text{C}$ values of carbonate nodules presented greater isotopic equilibrium with vegetation than with atmosphere; (xvi) the average values of $\delta^{18}\text{O}$ between the edge and the core suggest that precipitation of carbonate nodules, over the time, probably occurs always in the same season.

1. INTRODUÇÃO GERAL

A área coberta por rochas carbonáticas no Brasil, segundo estimativas de Karman (1994), está entre 4,9 e 7,0 % do total do país. A sistematização dessas coberturas calcárias teve grande avanço com os estudos de espeleologia, por causa das suas peculiaridades biológicas, paleoambientais, paleontológicas, arqueológicas, além do apelo turístico (Shinzato, 1998; Carvalho Júnior et al., 2008), havendo, no entanto, carência de pesquisas sob a ótica da pedologia. Somente de posse de um sólido conhecimento do meio físico é possível estabelecer diretrizes corretas para o gerenciamento territorial, por meio de políticas sustentáveis de ocupação e aproveitamento dos recursos não renováveis. A atividade extrativa mineira tem sido, senão o maior fator, uma das molas mestras do desenvolvimento econômico desta região, uma vez que o calcário é utilizado no fabrico de cimento, cal, corretivo de solos e na indústria química. Entretanto, não são encontrados registros de estudos dedicados aos solos sob influências carbonáticas nas áreas de ocorrências das rochas do domínio Itatiaia, além dos levantamentos produzidos na década de 70.

Sabe-se que mesmo ao identificar o calcário como material de origem do solo, muita complexidade ainda persiste no entendimento da sua pedogênese em ambiente tropical (Espíndola, 2010). Para isso, são necessárias análises mineralógicas e micromorfológicas, as quais podem revelar componentes residuais. A pedogênese dos solos tropicais sob influência de rochas carbonáticas no Brasil é pouco discutida, devido à presença reduzida dessas rochas em nível territorial. Entretanto, aspectos como a natureza dos processos de calcificação e, ou, carbonatação, envolvidos na formação dos horizontes cálcicos e pretocálcicos, a composição mineralógica dos solos sob influência de rochas carbonáticas, bem como o entendimento das associações entre as diferentes classes de solo nas unidades de mapeamento destes solos, são pontos importantes a serem ainda esclarecidos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Solos sob influência de rochas carbonáticas

Solos sob influência de rochas carbonáticas são aqueles cujo material de origem é formado por mármores, calcários e, ou, rochas calcissilicáticas. Estes solos podem, ou não, conter carbonato de cálcio secundário (CaCO_3), disseminados ou segregados em nódulos e concreções, na matriz do solo. No atual sistema brasileiro de classificação de solos (Embrapa, 2013), o caráter carbonático é uma propriedade referente à presença de 150 g kg^{-1} de CaCO_3 equivalente no solo, sob qualquer forma de segregação. Se o caráter carbonático ocorrer em uma camada $\geq 15 \text{ cm}$, com 50 g kg^{-1} a mais de carbonato que o horizonte ou camada subjacente, atribui-se a denominação de horizonte cálcico. Caso o processo de calcificação se intensifique, o horizonte cálcico pode se tornar obturado com carbonatos, formando um horizonte contínuo, endurecido e maciço, que passa a ser denominado de horizonte petrocálcico.

O desenvolvimento dos solos carbonáticos está relacionado a uma condição climática de acentuada sazonalidade, com diferenças na relação precipitação/evapotranspiração durante as épocas seca e chuvosa (Yaalon, 1997). Nos países vizinhos do mar Mediterrâneo, os solos associados aos calcários e atualmente sob climas mediterrâneos, têm sido interpretados como um resíduo insolúvel dos calcários subjacentes (Robinson, 1960; Abreu, 1991). Essa teoria residual é aceita pela grande maioria dos pedólogos, mas não considera os parâmetros climáticos sob os quais a alteração das rochas teria ocorrido. Boero & Schwertmann (1989) consideram ainda que, além das características climáticas mediterrâneas, a drenagem interna das regiões calcárias como condições essenciais para formação destes solos.

Nos climas semiáridos o acúmulo de CaCO_3 é comum e leva à formação de horizontes cálcicos e petrocálcicos. Um horizonte cálcico é aquele que apresenta espessura mínima de 15 cm , caráter carbonático e contenha mais de 50 g kg^{-1} de CaCO_3 equivalente que a camada subjacente, exceto àqueles sobre mármore ou outros materiais altamente calcícos

(com mais de 400 g kg⁻¹ de CaCO₃). com o enriquecimento em carbonatos, o horizonte cálcico tende progressivamente a se tornar obturado com carbonatos e cimentado, formando um horizonte contínuo, endurecido e maciço, que passa a ser reconhecido como petrocálcico (Embrapa, 2013).

Segundo Sumner (1995), os solos sobre influencia de rochas carbonáticas apresentam quantidades apreciáveis de minerais intemperizáveis, os quais podem aumentar a atividade de íons como cálcio, magnésio e sódio em solução, favorecendo a formação de minerais de argila com atividade alta. Contudo, nos climas sazonais a elevada precipitação que ocorre durante a época chuvosa (mais de 700 mm) produz uma lixiviação mais intensa no perfil de solo (Yaalon, 1997). Em geral, esses solos quando argilosos apresentam saturação por bases e pH elevados, quando arenoso possuem saturação por bases menor, e quando ricos em óxidos de ferro provavelmente têm coloração amarelada ou avermelhada dependendo do tipo de óxido formado (Lima, 1986).

Silva (1977), estudando solos desenvolvidos sobre calcário Bambuí na região de Irecê-BA, concluiu que o principal mecanismo de formação desses solos é baseado no processo físico de alteração, seguido de uma lenta e progressiva dissolução dos carbonatos e posterior eliminação dos mesmos, que resultou numa transformação dos minerais argilosos do tipo illita e esmectita em caulinita, nos locais de drenagem acentuada. Com o aumento da taxa de lixiviação e dessilificação, as esmectitas originam caulinita e óxidos de ferro (Delvaux & Herbillon, 1995). Ressalta-se que além dos trabalhos que observaram solos carbonáticos com propriedades vérticas, mas com predomínio de caulinita, em outras regiões do país (Oliveira et al., 1998; Perfil 15 – Embrapa, 1998), características similares também foram encontradas em solos carbonáticos dos Estados do RJ e ES (Perfil 62 - Panoso et al., 1978; Perfis 9, 10, 11 – Embrapa, 1979).

Estudando perfis de solos formados a partir de material de natureza calcária, Souza et al. (1993) observaram estrutura fortemente desenvolvida, do tipo prismático e em blocos, como ocorre normalmente nos solos com maior influência carbonática. Oliveira et al. (2000) observaram que o movimento vertical parece predominar a direção preferencial do fluxo de soluções nos solos desenvolvidos de rocha calcária, devido sua forte estruturação. Shinzato (1998), trabalhando com solos formados a partir de materiais de origem carbonática, notou que os perfis apresentaram, em sua maioria, estrutura em blocos subangulares e angulares, com moderado grau de desenvolvimento e tamanho pequeno a médio, evidenciando a grande variabilidade estrutural que esses solos podem apresentar.

Abreu (1991), trabalhando com Brunizéns Avermelhados derivados de rochas carbonáticas, observou que agregados menores que 2 µm podem ser separados em esféricos e alongados, relativamente à mineralogia dos silicatos presentes. Para Towe & Bradley (1967), os agregados esféricos são constituídos por caulinita e óxidos de ferro, enquanto os

alongados são formados por micas e vermiculita com hidróxi-Al entrecamadas (VHE) agregados por pequenas esferas de hematita. Nos agregados maiores que 2 µm esta diferenciação não se manifesta e, num mesmo agregado, estão presentes indiferentemente minerais de argila de atividade alta e baixa. Essa diferenciação deve ser considerada na formação da estrutura e das feições pedológicas de solos sob influências carbonáticas.

A estrutura dos solos carbonáticos apresenta forte relação com a mineralogia e atividade da fração argila, uma vez que estas são responsáveis por formarem pedos de agregação e grau de desenvolvimento moderado ou forte (Duchaufour, 1982). Estudos realizados sobre solos derivados de calcário, que apresentam textura argilosa e complexo sortivo dominado pelo cálcio, revelam que a matéria orgânica encontrada nesses tipos de solos é composta, em sua maioria, por frações húmicas bem polimerizadas que mantêm estreita relação com os argilominerais, contribuindo, dessa maneira, com a estabilidade estrutural desses solos (Jacquin et al., 1963). Teoricamente, nos horizontes superficiais espera-se alguma acidificação resultante da decomposição da matéria orgânica e da extração de cátions básicos pelas plantas, sendo essa acidificação responsável, ao menos em parte, pela destruição de minerais de argila, principalmente os do grupo das esmectitas e vermiculitas (Oliveira et al., 2008).

O processo de desenvolvimento da estrutura do solo (formação de pedos) é uma evidência do desenvolvimento de solo no material do regolito, onde os pedos se diferenciam pela expressão de diversos mecanismos (Chadwick & Graham, 2000). A expansão pelo umedecimento, ao orientar partículas de argila e silte nas faces de contato entre pedos, produz superfícies de pressão ou argilãs de estresse, sendo que a alternância dos ciclos de umedecimento e secagem favorece a formação de vazios entre os pedos, facilitando o processo de argiluviação (Kampf & Curi, 2012). Algumas vezes, principalmente em solos argilosos em que predominam argilas de atividade alta, os sinais de argiluviação são obliterados parcial ou totalmente, devido à pedoturbações causadas pela expansão e contração da massa do solo em resposta às mudanças de umidade (Oliveira et al., 2008).

A formação de óxidos de ferro pedogenéticos em solos carbonáticos bem drenados é extremamente lenta, uma vez que as taxas de dissolução dos minerais primários e secundários contendo ferro, quando em equilíbrio com o CaCO₃, são lentas, e portanto a concentração de óxidos de ferro pedogenéticos nesses solos é baixa (Loeppert, 1989). De maneira geral solos carbonáticos podem ser considerados sistemas abertos graças a livre difusão do CO₂ para dentro dos poros do solo, assim como pela lixiviação de cálcio e magnésio comuns durante a evolução desses solos. O polimorfo de CaCO₃ predominante é a calcita, a qual controla o pH dentro da faixa aproximada de 7,5 e 8,5. A concentração de cálcio solúvel decresce com o aumento do pH e da pressão parcial de CO₂, o que equivale a dizer que a calcita é mais estável em pH alcalino e mais solúvel em meio ácido.

Em solos carbonáticos bem drenados as formas de óxidos de ferro predominante são a goethita e, ou a hematita. A ferrihidrita pode estar presente em pequenas quantidades e a lepidocrocita, maghemita, e, ou magnetita podem também ocorrer em algumas condições. As formas predominantes de óxidos de ferro são determinadas pelo material de origem e pelos fatores de formação do solo, os quais influenciam a dissolução, precipitação e transformação dos minerais que contém ferro (Loeppert, 1988). Existem poucos relatos da ocorrência de lepidocrocita em solos carbonáticos oxidicos. Ross e Wang (1982) identificaram lepidocrocita em solos carbonáticos bem drenados do Canadá e concluíram que o Fe^{2+} , que é considerado como precursor essencial desse mineral (Schwertmann e Taylor, 1989) foi originado diretamente do Fe^{2+} contido nos minerais primários silicatados, além daqueles existentes em fontes continuamente disponível de ferro reduzido como nos carbonatos de ferro (siderita - $FeCO_3$).

2.2. O Domínio geológico Italva

O Domínio Italva é a denominação atribuída a um conjunto de rochas metamórficas que distribuem-se de forma descontínua, desde próximo a cidade de Paraíba do Sul, no Estado do Rio de Janeiro, até a região de Cachoeiro de Itapemirim, no Estado do Espírito Santo, constituindo uma faixa de direção nordeste-sudoeste (NE-SW). Sua principal área de ocorrência está situada na região centro-norte do Estado do Rio de Janeiro, entre as cidades de Cantagalo, Macuco, Itaocara e Italva (Figura 1), onde se alinham em duas faixas paralelas, sob a forma de arcos bem abertos, cujas concavidades estão voltadas para o sudeste (Machado Filho et al., 1983). Os conjuntos litológicos que o compõem se desenvolveram em área metamorfozada por processos orogênicos de amalgamento por convergência de placas tectônicas e, ou, por arcos de ilhas situadas a S-SE do Cráton do São Francisco (Heilbron & Machado 2003; Heilbron et al., 2004; Peixoto & Heilbron 2010).

Segundo Duarte et al. (2007), as unidades litoestratigráficas que compõem o Domínio Italva são: Unidade Serra da Prata (NP3itsp) - hornblenda-biotita gnaise, de composição tonalítica e granítica, com intercalações de gnaisses cinzentos, leucognaisses de granulação fina, anfíbolitos e rochas calcissilicáticas; Unidade Macuco (NP3itma) - sequência metavulcanossedimentar constituída de anfíbólio-biotita gnaise a biotita gnaise leucocrático, rochas calcissilicáticas, mármore calcítico a dolomíticos ricos em grafita e rochas metaultramáficas; Unidade São Joaquim (NP3itsj) - mármore calcítico a dolomíticos ricos em grafita; Anfíbolito (NP3itan) - Intercalações de anfíbolitos finos, localmente com complexos sillimanita-biotita gnaise; e Unidade Euclidelândia (NP3iteu) - muscovita sillimanita granada biotita gnaise, com variações para muscovita biotita xistos.

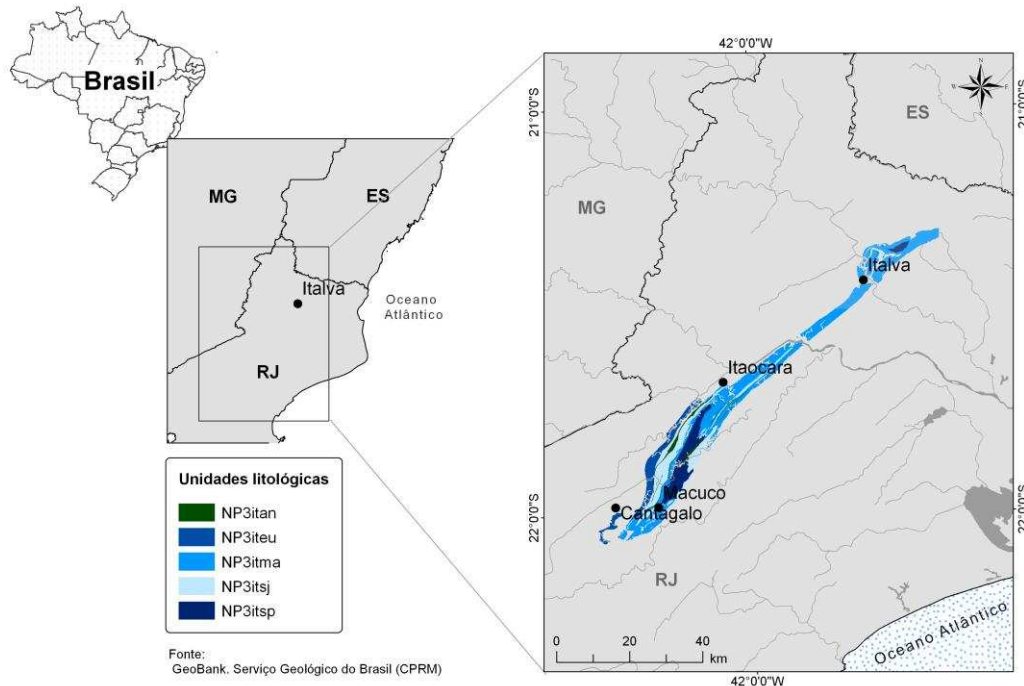


Figura 1. Localização da principal área de ocorrência do Domínio Itálvá, e das unidades que o compõe, conforme o mosaico das cartas na escala 1:100.000, do Serviço Geológico do Brasil (CPRM): Folha Itaperuna (SF24-V-C-I); Folha São Fidélis (SF24-V-C-IV); Folha Santo Antônio de Pádua (SF23-X-D-VI) e Folha Casimiro de Abreu (SF23-Z-B-III). (NP3itan: Anfibólito; NP3iteu: Unidade Euclidelândia; NP3itma: Unidade Macuco; NP3itsj: Unidade São Joaquim; NP3itsp: Unidade Serra da Prata)

As rochas que compõem o Domínio Itálvá receberam diversas denominações desde a década de 1950 quando Rosier (1957) nomeou o conjunto de Série Paraíba - Desengano. Posteriormente foram incluídas no Grupo Paraíba do Sul, termo originado de Oliveira et al. (1978) e adotado por Sad & Donadello (1978), Sad et al. (1980), Machado Filho et al. (1983), e Sad & Dutra (1988). Trabalhos de cunho local conferiram ao “Domínio” denominações como: “Migmatitos Cantagalo e Metamorfitos Euclidelândia” (Menezes, 1973); Formação Euclidelândia (Sad & Dutra, 1988) e Domínio Itálvá (Machado Filho et al., 1983).

No Estado do Rio de Janeiro, o Departamento de Recursos Minerais (RJ.DRM, 1978) propôs a denominação de Unidade Itálvá para um conjunto litológico definido na cidade de Itálvá, no centro-oeste da Folha SF.24-V-C (Campos), onde predominam gnaisses tonalíticos, de cor cinza, bandados ou fitados, com as bandas escuras biotíticas e, as claras, quartzosas. Intercalados a essas rochas encontram-se quartzitos, rochas calcossilicáticas e lentes anfibolíticas. O mesmo órgão definiu como unidade São Joaquim um conjunto

litológico, onde predominam mármore, contendo intercalações de anfíbolitos, calcossilicáticas e metamorfitos diversos, assim como corpos graníticos intrusivos. Definiu ainda (RJ.DRM, 1980) como unidade Serra Vermelha as litologias encontradas nas serras Vermelha e das Águas Quentes, sudeste da folha SF 23-X-D (Juiz de Fora), cujas rochas estão representadas por anfíbolito gnaisses e anfíbolitos, com espessas lentes de mármore.

Machado Filho et al. (1983) reuniram sob a denominação informal de grupo Italva um conjunto de hornblenda gnaisses, anfíbolitos, sillimanita-granada-biotita gnaisses, bandados ou não, com lentes metaultrabásicas, quartzitos, mármore e rochas calcossilicáticas. Incorporaram a ele as unidades Italva e São Joaquim (RJ.DRM, 1978), a unidade Serra Vermelha (RJ.DRM, 1980) e a unidade Euclidelândia (Mattos, 1980). Nos últimos anos uma parceria entre a Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ) e a Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) contribuiu com estudos do domínio Italva durante o programa Geologia do Brasil (Pronageo/CPRM-MME), produzindo informações na escala 1:100.000. O Domínio Italva do Terreno Oriental da Província Mantiqueira, Faixa Móvel Ribeira, inclui sillimanita granada biotita gnaiss, hornblenda biotita gnaiss bandado intercalado com biotita gnaiss e mármore predominantemente calcíticos (Menezes, 1975) com intercalação de anfíbolito (Machado Filho et al., 1983; Sad et al., 1980; Peixoto, 2008; Peixoto, 2010).

Tupinambá et al. (2007), descreve o Domínio Italva como um conjunto metavulcano-sedimentar, rico em mármore, anfíbolitos, e gnaisses homogêneos ou bandados, que se alternam em várias escalas e apresentam contatos gradacionais entre si. Os gnaisses homogêneos são ricos em quartzo e contém granada, muscovita, biotita, e, pontualmente, hornblenda. São leucocráticos, finos e de composição granítica a granodiorítica, com raras intercalações de rochas calcossilicáticas, anfíbolitos e sillimanitamuscovita-quartzo-xistos. Os gnaisses bandados são mesocráticos, de composição tonalítica, com biotita, hornblenda e plagioclásio fortemente cálcico.

Ainda segundo Tupinambá et al. (2007), o pacote sedimentar do Domínio Italva é representado por uma seqüência metacarbonática com espessuras entre 500 e 1000 metros, cujos mármore são esbranquiçados, e podem ser dolomíticos ou calcíticos, não havendo predominância de um tipo sobre outro. Os mármore dolomíticos são maciços, microcristalinos e de aspecto leitoso. Os mármore calcíticos apresentam granulação grossa, com cristais centimétricos e euédricos de calcita de brilho vítreo. Até 1/3 da espessura da seqüência metacarbonática é ocupado por intercalações de anfíbolitos, rochas calcossilicáticas e bandas quartzo-feldspáticas finas ou pegmatóides. As rochas calcossilicáticas são compostas por quartzo, plagioclásio, diopsídio, granada, hornblenda e biotita.

Os anfibolitos ocorrem em bandas métricas que desenvolvem uma borda de reação com mármore contendo epidoto e biotita. São constituídos por hornblenda verde azulada, plagioclásio, diopsídio, quartzo, \pm titanita, clinozoisita, epidoto, zircão e opacos. Alguns bancos de rochas máficas possuem intercalações de rochas meta-ultramáficas, compostas basicamente por tremolita-actinolita e plagioclásio. Uma variedade melanocrática de anfibolito contendo hornblenda e biotita em absoluta predominância ocorre em todas as pedreiras da região de Italva.

A partir dos valores de idades obtidas nas datações de granitos pós-tectônicos e gnaisses kinzigíticos correlativos, acredita-se que o Domínio Italva tenha idade Eo-Proterozóica Superior, tendo sido metamorfizado no Ciclo Brasileiro (Machado Filho et al., 1983). Segundo Sad & Dutra (1988) e Tupinambá & Heilbron (2002), os dados geoquímicos, com assinatura de ambiente divergente e convergente, parecem apontar para um ambiente tectônico de retro arco onde a depressão gerada durante a subducção foi entulhada por grauvacas derivadas de granitóides de zonas continentais montanhosas.

Os dados geocronológicos obtidos por Heilbron & Machado (2003) para anfibolitos intercalados com mármore do domínio Italva revelaram idade U-Pb de cristalização de 848 ± 11 Ma e metamorfismo de 501 ± 7 Ma. A idade de 848 Ma indica a ocorrência de magmatismo básico na Faixa Ribeira pré-datando o magmatismo do arco magmático Rio Negro (792 ± 12 Ma, 637 ± 10 Ma, 633 ± 5 Ma e 620 ± 20 Ma - Tupinambá et al., 2000; Heilbron & Machado 2003; Cordani et al., 1967) além de representar a idade mínima para a sedimentação da Bacia Italva.

Para Peixoto & Hebron (2010) as unidades pertencentes ao Domínio Italva poderiam representar estágios iniciais de subducção neste setor da Faixa Ribeira. Estes autores sugerem que o Domínio Italva teria evoluído em um ambiente geotectônico de bacia retro-arco, em estágios iniciais da subducção, desde ± 848 Ma, com contribuição de rochas carbonáticas, rochas vulcânicas e, ou, vulcanoclásticas derivadas de arco e rochas anfibolíticas relacionadas a regimes extensionais. A evolução do arco teria perdurado até ± 620 Ma, resultando na inclusão de rochas calcioalcalinas do complexo Rio Negro e das unidades Serra da Prata e Macuco, no domínio Italva.

3. CARACTERIZAÇÃO REGIONAL

O estudo aborda a região Noroeste do Estado do Rio de Janeiro (RJ), nas mediações de Italva, cuja área está inserida na bacia hidrográfica do Rio Muriaé. Seus primeiros colonizadores foram os índios, seguidos pelos portugueses e escravos africanos, italianos, libaneses, sírios e turcos. O desenvolvimento econômico na região iniciou-se no século XIX com a expansão das lavouras de café e cana-de-açúcar, a partir da implantação dos ramais da Estrada de Ferro Leopoldina. A região Noroeste Fluminense foi criada em 1987, no Governo Moreira Franco, pelo desmembramento da região Norte Fluminense, após décadas de reivindicação regionalista nesse sentido, na busca da “independência” com relação ao Norte Fluminense, mais particularmente com relação a Campos dos Goytacazes, que monopolizava a atenção e os recursos da iniciativa privada e dos governos estadual e federal. No Censo Demográfico do IBGE de 1991, aparece com 9 municípios, possuindo 13, nos dias atuais (Cruz, 2007). No município de Italva, a principal atividade econômica atualmente corresponde à produção mineral (mármore e calcários) e à pecuária de leite e de corte, ambas de pequeno porte. A agricultura é de base familiar, com cultivo de banana, café, coco, mamão, maracujá, abacaxi, arroz, cana-de-açúcar, feijão, mandioca, milho e tomate (IBGE, 2014).

3.1 - Histórico de ocupação

A região de Italva foi inicialmente habitada por índios Tupi-Guaraní, Coroado, Coropó, Puri e Goitacá, até meados do século XIX, antes da chegada dos primeiros colonizadores e fazendeiros latifundiários (Oliveira Filho, 1987). Os primeiros fazendeiros, devido à grande extensão de suas propriedades, moravam a enormes distâncias uns dos outros, não havendo, por volta de 1850, qualquer indício de vilas ou aglomeração de moradores. Para chegar a essa região o percurso era facilitado pela possibilidade de se navegar em boas condições pelo Rio Muriaé, em vez de enfrentar caminhos rudimentares e trilhas por entre densas matas. Mas, ao atingirem o que é atualmente a cidade de Cardoso

Moreira, não havia outro meio de se chegar à terra do mármore que não a pé, em virtude das fortes corredeiras e cachoeiras existentes, dando origem ao nome Santo Antônio das Cachoeiras, que recebeu ao se tornar freguesia, em 1873. Sua população no último censo (IBGE, 2010) foi de 14 063 habitantes, o 76 ° município mais populoso do Rio de Janeiro, equivalente a 0,09 % da população total do estado.

3.2 - Vegetação Natural

A vegetação nativa era formada pela Floresta Estacional Semidecidual, e pela Floresta Estacional Decidual nos solos mais rasos em relevo acidentado. De acordo com o mapa de uso e cobertura do solo, elaborado pela Fundação CIDE em 2001, apenas 32 % do território estadual eram cobertos por vegetação remanescente (florestas, mangues e restingas) e secundária, com o restante ocupado principalmente por pastagens, áreas cultivadas e, ou, urbanizadas. De todo o território do Estado, as áreas que se localizam na região Noroeste Fluminense são as menos florestadas, com menos de 1 % de suas áreas cobertas por florestas. Os ecossistemas do Estado, o que inclui as áreas naturais protegidas (parques nacionais e estaduais, reservas biológicas e estações ecológicas) têm sofrido intensa e contínua degradação, sendo os tipos mais comuns incêndios, queimadas, desmatamentos e ocupações irregulares (CIDE, 2014).

3.3 - Clima

O clima é classificado como tropical (Aw), segundo Köppen (1948), caracterizado por uma sazonalidade climática bem definida, com primavera-verão chuvosa e outono-inverno secos. As precipitações pluviiais estão concentradas entre novembro e janeiro, e o período de estiagem entre junho e agosto (Figura 2). A precipitação média anual é de 1100 mm, e no trimestre menos chuvoso, as médias pluviométricas são inferiores a 50 mm. A temperatura média varia de ± 23 °C no mês mais frio, à ± 27 °C no mês mais quente. De maneira geral, a região é caracterizada por baixos índices pluviométricos, apresentando clima seco, sem bruscas variações de temperatura (IBGE, 2014). Xavier et al. (2000), ao analisar as séries das normais climatológicas referentes aos períodos 1931-1960 e 1961-1990 para Itaperuna, município vizinho à Italva, observaram indícios de que o clima da região vem se tornando mais seco e mais quente, sendo classificado como Megatérmico Subúmido Seco, com precipitação insuficiente em todas as estações do ano.

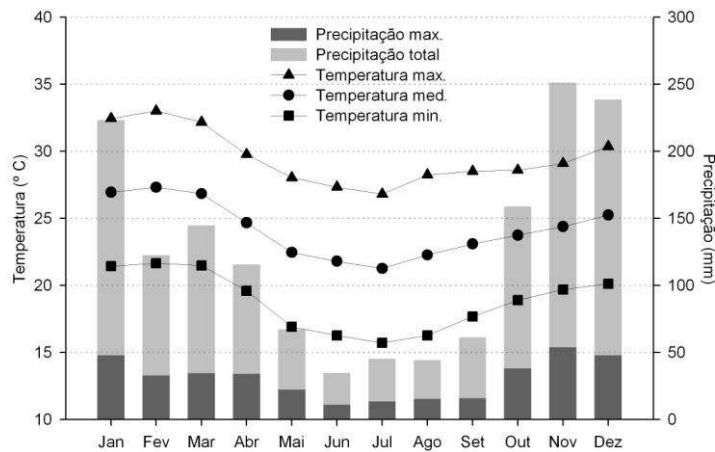


Figura 2. Médias de temperatura e precipitação mensais, obtidas de séries históricas entre 1969 e 2000, para Italo-RJ. (Fonte: Hidroweb/ANA, 2014)

3.4 - Relevo

Na presente área, observa-se a influência das estruturas geológicas na evolução geomorfológica da Faixa de Dobramentos Remobilizados. A compartimentação de blocos e falhas com dezenas de quilômetros de extensão demonstra a intensidade de incidência desses eventos tectônicos ao longo de vários períodos geológicos. Os depósitos Sedimentares, de idade terciário-quadernária, foram pouco afetados pela tectônica cenozóica, sendo em partes resultantes dela, e os falhamentos neles existentes costumam ser reativações, em diversos graus, de antigas falhas. Nos setores mais setentrionais da Faixa de Dobramentos Remobilizados as interpretações geomorfológicas estão incluídas em textos de caráter geográfico, como em Valverde (1958), ou trabalhos geomorfológicos mais antigos como em De Martonne (1943), Lamego 1946) e Freitas (1951), ou mais modernos, como Ab'Sáber (1968) e Moreira & Camelier (1977).

A unidade geomorfológica Depressão Escalonada dos Rios Pomba-Muriaé apresenta um relevo com cotas altimétricas oscilando entre 50 e 700 m, à medida que se aproxima da Serra da Mantiqueira. Ocorrem de forma dominante nesta unidade as litologias do Pré-Cambriano Inferior a Médio: migmatitos associados a gnaisses, metabasitos, xistos, gnaisses charnoquíticos e rochas granulíticas. Associadas a essas litologias desenvolveram-se formas de relevo predominantemente de dissecação homogênea, com densidade finas e médias e talvegue de 41 a 127 m. Entretanto, há alguns modelados de dissecação diferencial com aprofundamentos de 115 a 156 m. A rede de drenagem encontra-se representada pelas bacias hidrográficas dos rios Pomba e Muriaé. Ambos apresentam cabeceiras na Serra da

Mantiqueira, abrindo extensa depressão, com acelerada erosão remontante em suas cabeceiras.

Adentrando ao período geológico do Quaternário, as variações climáticas ocorridas foram responsáveis por um significativo reafeiçoamento da morfologia regional, esculpindo colinas e morros que caracterizam a morfologia de “mar de morros” do Planalto Sudeste do Brasil (Ab’Saber, 1970). Os principais eventos de erosão e deposição ocorridos durante o Quaternário resultaram na conformação de feições morfológicas particulares nos domínios de encosta e vales fluviais como as cabeceiras de drenagem em anfiteatro, onde se desenvolveram os “complexos de rampa”, e os fundos de vale marcados por vários níveis de terraços fluviais (Moura & Meis, 1984).

3.5 - Material de origem

O material de origem é constituído de um conjunto litológico composto por: Unidade Macuco (NP3itma) - sequência metavulcanossedimentar constituída de anfibólio-biotita gnaiss e biotita gnaiss leucocrático (ma), com intercalações de anfibolitos finos (NP3itan), localmente com clinoprioxênio, sillimanita-biotita gnaiss, rochas calcissilicáticas, mármore calcítico a dolomítico ricos em grafita e rochas metaultramáficas; Unidade São Joaquim (NP3itsj) - mármore calcítico a dolomítico ricos em grafita, com intercalações de metachert quartzoso (NP3itmc); Unidade Serra da Prata (NP3itsp) - hornblenda-biotita gnaiss, de composição tonalítica e granítica, com intercalações de gnaisses cinzentos, leucognaisses de granulação fina, anfibolitos e rochas calcissilicáticas.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- ABREU, M.M. Solos vermelhos mediterrâneos do Alentejo e formações de Terra Rossa da estremadura portuguesa – correlações e gênese. **Geochim. Brasil.**, 5:15-23, 1991.
- AB'SÁBER, A.N. O relevo brasileiro e seus problemas. In AZEVEDO, A. Brasil, a terra e o homem. 2 ed. ver., São Paulo, Ed. Nacional, vol. 1, p. 135-251, 1968.
- AB'SÁBER, A.N. Províncias geológicas e domínios morfoclimáticos no Brasil. **Boletim de Geomorfologia**, 18, IGEO/USP, São Paulo, 1970.
- BIZZI, L. A.; SCHOBENHAUS, C.; VIDOTTI R. M.; GONÇALVES, J. H. **Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil - texto, mapas e SIG**. CPRM – Serviço Geológico do Brasil. Brasília, 692 p., 2003.
- BOERO, V.; SCHWERTMANN, U. Iron oxide mineralogy of Terra Rossa and its genetic implications. **Geoderma**, 44:319-327, 1989.
- CAINELLI, C., MOHRIAK, W.U. Geology of Atlantic Eastern Brazilian basins. In: **AAPG, International Conference e Exhibition Short Course – Brazilian Geology Part II**. Rio de Janeiro, Brazil, 67 p., 1998.
- CARVALHO JÚNIOR, O.A.C.; BERBET-BORN, M.; MARTINS, E.S.; GUIMARÃES, R.F. & GOMES, R.A.T. Ambientes cársticos. In: FLORENZANO, T.G., ed. **Geomorfologia conceitos e tecnologias atuais**. São Paulo, Oficina de Textos, 2008. p.185-218.
- CHADWICK, O.A.; GRAHAM, R.C. Pedogenic processes. p.E41-E75. In: SUMNER, M.E. (ed.). **Handbook of Soil Science**. CRC Press, Boca Raton, FL. 2000.

- CIDE - Centro de Informações do Estado do Rio de Janeiro. **Mapa do quadro geo-bio-físico do Estado do Rio de Janeiro** (Escala 1:1.500.000). Rio de Janeiro, 1992.
- CIDE - Centro de Informações do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro em Dados. Disponível em: www.cide.rj.gov.br (acessado em 13/05/2014).
- CORDANI, U.G.; MELCHER, G.C.; ALMEIDA, F.F.M. Outline of Precambrian geochronology of South America. **Canadian Journal of Earth Sciences**, v.5, p.629-632, 1967.
- CRUZ, J.L.V. Os desafios do Norte e do Noroeste Fluminenses frente aos grandes projetos estratégicos. **Vértices**, 9:43-50, 2007.
- DELVAUX, B., HERBILLON, A.J. Pathways of mixed-layer kaolin-smectite formation in soils G.J. CHURCHMAN, R.W. FITZPATRICK, R.A. EGGLETON (Eds.), **Clays Control the Environment, Proceedings of the Xth International Clay Conference**, Adelaide, Australia, July 1993, pp. 457-461, 1995.
- DE MARTONNE, E. Problemas morfológicos do Brasil tropical atlântico. **Revista Brasileira de Geografia**, Rio de Janeiro, 4:523-50, 1943.
- DUARTE, B.P.; HEIBRON, M.; GONTIJO-PASCUTTI, A.H.F.; SILVA, T.M.; VALLADARES, C.S.; ALMEIDA, J.C.H.; TUPINAMBÁ, M.; NOGUEIRA, J.R.; VALERIANO, C.; SILVA, L.G.E.; SCHMITT, R.; RAGATKY, D.; GERALDES, M.; VALENTE, S.C.; PORTO JUNIOR, R.; MENEZES, P.T.L.; TROUW, R.; MELLO, R.P.; PALERMO, N.; GUIMARÃES, P.V.; SILVA, F.L. **Geologia e recursos minerais da folha Itaperuna SF.24-V-C-I, Estado do Rio de Janeiro escala 1:100.000**. Belo Horizonte, CPRM, 138 p., 2012. (série Geologia do Brasil)
- DUCHAUFOR, P. **Pedology: Pedogenesis and classification**. London, George Allen & Unwin, 187p., 1982.
- EMBRAPA - Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (SNLCS). Anais da I reunião de classificação, correlação e interpretação de aptidão agrícola de solos. Rio de Janeiro, SNLCS-SBCS, 276p., 1979.

- ESPINDOLA, C.R. **A pedologia e a evolução das paisagens**. Revista do Instituto Geológico, São Paulo, 31 (1/2), 67-92, 2010.
- FREITAS, R.O. de. Ensaio sobre o relevo tectônico do Brasil. **Revista Brasileira de Geografia**, Rio de Janeiro, 13(2):171-222, 1951.
- KÄMPF, N.; CURI, N. Formação e evolução do solo (Pedogênese). In: KER, J.C.; CURI, N.; SCHAEFER, C.E.G.R.; VIDAL-TORRADO, P., eds. **Pedologia; Fundamentos**. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo p.208-248, 2012.
- KARMANN, I. **Evolução dinâmica atual do Sistema Cárstico do Alto Vale do Ribeira de Iguape, Sudeste do Estado de São Paulo**. São Paulo, Universidade de São Paulo, 1994. 228p (Tese de Doutorado)
- KÖEPPEN, W. **Climatologia**. Buenos Aires: Panamericana, 1948. 478p.
- HARRY, D.L., SAWYER, D.S. Basaltic volcanism, mantle plumes and the mechanics of rifting: the Paraná flood basalt province of South America. **Geology**, 20:207-210, 1992.
- HEILBRON, M.; MACHADO, N. Timing of terrane accretion in the Neoproterozoic-Eopaleozoic Ribeira Orogen (SE Brazil). **Precambrian Research**, v. 125, p.87-112, 2003.
- HEILBRON, M.; PEDROSA-SOARES, AC.; CAMPOS NETO, M.C.; SILVA, L.C.; TROUW, R.A.J. & JANASI, V. A Província Mantiqueira. In: V. MANTESSO-NETO, A. BARTORELLI, C.D.R. CARNEIRO & B.B. BRITO-NEVES (eds.) **Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**. São Paulo, Beca, p: 203-234, 2004.
- HINZ, K. A Hypothesis on terrestrial catastrophes: wedges of very thick oceanward dipping layers beneath passive continental margins. **Geologisches Jahrbuch**, 22:3-28, 1981.
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2014. Disponível em: <http://www.cidades.ibge.gov.br/>

- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios. Síntese dos Indicadores de 2009. Rio de Janeiro: IBGE; 2010 [acesso em 25 março de 2014]. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/>
- JACQUIN, F. **Contribution à l'étude des processus de formation et d'évolution de divers composés humiques**. State doct. thesis. Fac. Sci. Nancy., 1963.
- LAMEGO, A.R. Análise tectônica e morfológica do sistema da Mantiqueira, Brasil. In: Congresso Panamericano de Engenharia de Minas e Geologia, 2, Petrópolis, 1946, **Anais**, Rio de Janeiro, v. 3, p. 247-326, 1946.
- LIMA, W.P. **Princípios de hidrologia florestal para manejo de bacia hidrográfica**. USP, Piracicaba, SP. 241p, 1986.
- MACHADO FILHO, L.; RIBEIRO, M.W.; GONZALEZ, S.R.; SCHEMINI, C.A.; SANTOS NETO, A.S.; PALMEIRA, R.C.B.; PIRES, I.L.; TEIXEIRA, W.; CASTRO, H.F. **Folhas SF 23/24 Rio de Janeiro e Vitória**. Geologia, RADAMBRASIL, v. 32, 1983.
- MATTOS, G.M.M. **Projeto faixa calcária Cordeiro-Cantagalo**. Relatório final, Belo Horizonte. DNPM/CPRM, 1980. 5v (Relatório do arquivo técnico da DGM, 2952)
- MENEZES, S.O. As rochas Carbonáticas de Cantagalo - RJ. **Mineração e Metalurgia**, v. 39, p. 26-29, 1975.
- MOHRIAK, W.U., RABELO, J.H.L., MATOS, R.D., BARROS, M.C. Deep seismic reflection profiling of sedimentary basins offshore Brazil: geological objectives and preliminary results in the Sergipe basin. **Journal of Geodynamics**, 20:515-539. 1995.
- MOREIRA, A.A.N. & CAMELIER, C. Relevo. In: Fundação IBGE, Rio de Janeiro, **Geografia do Brasil; região Sudeste**. Rio de Janeiro, v. 3, p. 1-50, 1977.
- MOURA, J. R. S.; MEIS, M. R. M. Uper quaternary sedimentary and hillslope evolution: southeastern brazilian plateau. **American Journal of Science**, Londres, v. 284, n. 3, p. 241-254, 1984.
- MUTTER, J.C. Seaward dipping reflectors and the continent-ocean boundary at passive continental margins. **Tectonophysics**, 114:117-131, 1985.

- MUTTER, J.C., TALWANI, M., STOFFA, P.L. Origin of seaward-dipping reflectors in oceanic crust off the norwegian margin by “subaerial sea-floor spreading”. **Geology**, 10:353-357, 1982.
- OLIVEIRA, C.V.; KER, J.C.; DUARTE, M.N.; CURI, N.; FONTES, L.E.F. Atributos micromorfológicos de solos do projeto Jaíba, norte de Minas Gerais. **Rev. Bras. Ci. Solo**, 24:117-128, 2000.
- OLIVEIRA, C.V.; KER, J.C.; FONTES, L.E.F.; CURI, N. & PINHEIRO, J.C. Química e mineralogia de solos derivados de rochas do Grupo Bambuí no Norte de Minas Gerais. **R. Bras. Ci. Solo**, 22:583-593, 1998.
- OLIVEIRA FILHO, J.P. **Sociedades Indígenas e Indigenismo no Brasil**. Rio de Janeiro: Ed. Marco Zero, UERJ, 1987.
- OLIVEIRA, J.A.D.; MACHADO FILHO, L.; RIBEIRO, M.W.; LIU, C.C.; MENESES, P.R. Mapa Geológico do Estado do Rio de Janeiro Baseado em Imagens MSS do Satélite Landsat-1. **Texto Explicativo**, DRM. Niterói, 1978.
- OLIVEIRA, L. B.; FONTES, M.P.F.; RIBEIRO, M.R.; KER, J.C. Micromorfologia e gênese de luvisolos e planossolos desenvolvidos de rochas metamórficas no semi-árido brasileiro. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**. 32:2407-2423, 2008.
- PANOSO, L.A.; GOMES, I.A.; PIRES FILHO, A.M.; BONELLI, S. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Espírito Santo**. Serviço Nacional de levantamento e Conservação de Solos – SNCLS. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Rio de Janeiro – RJ, 471p., 1978. (Boletim técnico, 45)
- PEIXOTO, C.A. **Mapeamento Geológico da Klippe Italva na Região entre Cantagalo e Itaocara, Estado do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 45 p., 2008.
- PEIXOTO, C.A. **Geologia e geocronologia U-PB (LA-ICPMS) do domínio Italva na região entre Cantagalo e Itaocara, nordeste do Estado do Rio de Janeiro**. Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 133 p., 2010. (Dissertação de mestrado)

- PEIXOTO, C.A; HEILBRON, M. Geologia da klippe Italva na região entre Cantagalo e Itaocara, nordeste do Estado do Rio de Janeiro. **Geociências**, 29:277-289, 2010.
- RIO DE JANEIRO, DRM. **Mapa geológico do Estado do Rio de Janeiro, baseado em imagens MSS do satélite LANDSAT-1**. Projeto carta geológica 1: 50.000, Folha Italva; relatório final, Niterói, 1978. 3v
- RIO DE JANEIRO, DRM. **Mapa geológico do Estado do Rio de Janeiro, baseado em imagens MSS do satélite LANDSAT-1**. Projeto carta geológica 1: 50.000, Folha Santa Maria Madalena; texto explicativo, Niterói, 1980, 85p. 3v
- ROBINSON, G. W. **Los suelos, su origen; constitucion y classificação**. 3ª ed. Editora Omega S. A., Barcelona, 1960.
- ROSIER, G.F. A Geologia da Serra do Mar, entre os Picos de Maria Comprida e do Desengano (Estado do Rio de Janeiro). **Boletim D.R.M.**, v. 166, 58 p., 1957.
- SAD, J.H.G. e DONADELLO, M.M. Geologia e Recursos minerais da Folha Santa Maria Madalena, Estado do Rio de Janeiro, Brasil. **Texto Explicativo**, GEOSOL LTDA. DRM, RJ, 295 p., 1978.
- SAD, J.H.G., DONADELLO, M.M., FIGUEIRAS R.R., ARANTES D. **Projeto carta geológica do Estado do Rio de Janeiro**. Escala 1:50.000. Folha Santa Maria Madalena (SF- 23-X-D-VI-4). GEOSOL LTDA, DRM-RJ, 1980.
- SAD, J.H.G.; DUTRA, C. Chemical composition of supracrustal rocks from Paraíba do Sul Group, Rio de Janeiro State, Brazil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 7, n. 2, p. 143-174, 1988.
- SHINZATO, E. **O carste da área de proteção ambiental de Lagoa Santa (MG) e sua influência na formação de solos**. Campos dos Goytacazes, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 1998. 99p. (Dissertação de mestrado)
- SILVA, F.B.R. **Solos descarbonatados desenvolvidos sobre calcário Bambuí da região de Irecê, Bahia**. Instituto de Geociências – UFBA, 131 p, 1977. (Tese de mestrado)

- SOUZA, E.A.; RIBEIRO, M.R.; FERREIRA, V.X. Caracterização e gênese de solos do Baixo de Irecê (BA). **R. Bras. Ci. Solo**, 17:89-97, 1993.
- STOOPS, G.F.; BUOL, S.W. Micromorphology of Oxisols. In: DOUGLAS, L.A.; THOMPSON, M.L., eds. **Soil micromorphology and soil classification**. Madison, Soil Science Society of America, p.105-119, 1985. (SSSA. Special Publication, 15)
- SUMNER, M.E. Sodic soils: new perspectives. In: NAIDE, R.; SUMNER, M.E. & RENGASEMY, P., eds. **Australian sodic soils: distribution, properties and management**. East Melbourne, CSIRO, p.1-34, 1995.
- TOWE, K. M.; BRADLEY, W. F. Mineralogical of colloidal "hydrous ferric oxides." **J. Colloid Interface Sci.**, 24:384-392, 1967.
- TUPINAMBÁ, M.; HEILBRON, M. Reconstituição da Fase Pré-colisional Neoproterozóica da Faixa Ribeira: o Arco Magmático e as Bacias de Ante-Arco e Retro-arco do Terreno Oriental. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 31, 2002, João Pessoa. **Anais...** João Pessoa: Sociedade Brasileira de Geologia, v. 1, p. 345, 2002.
- TUPINAMBÁ, M.; HEILBRON, M.; DUARTE, B.P.; NOGUEIRA, J.R.; VALLADARES, C.S.; ALMEIDA, J.C.H; EIRADO, L.G.; MEDEIROS. S.R.; ALMEIDA, C.G.; MIRANDA, A.; RAGATKY, C.D.; MENDES, J.; LUDKA, I. Geologia da Faixa Ribeira setentrional: Estado da Arte e Conexões com a Faixa Araçuaí. **Rev. Geonomos**, 15:67-79, 2007.
- TUPINAMBÁ, M.; TEIXEIRA, W.; HEILBRON, M. Neoproterozoic Western Gondwana assembly and subduction related plutonism: the role of the Rio Negro Complex in the Ribeira Belt, Southeastern Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, v.30, p.7-11, 2000.
- VALVERDE, O. Estudo regional da Zona da Mata de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Geografia**, Rio de Janeiro, 21(1):3-82, jan/mar, 1958.
- YAALON, D. H. Soils in the mediterranean region: what makes them different? **Catena**, 28:157-169, 1997.

CAPITULO 1

CARACTERIZAÇÃO PEDOMORFOMÉTRICA DE UMA MICROBACIA HIDROGRÁFICA SOB INFLUÊNCIA DE ROCHAS CARBONÁTICAS

RESUMO

MESQUITA, Luiz Felipe. **Caracterização pedomorfológica de uma microbacia hidrográfica sob influência de rochas carbonáticas**. Viçosa: UFV, 2015. Cap.1, 28p. (Tese - Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas).

O objetivo deste estudo foi caracterizar física e quimicamente os solos de uma microbacia hidrográfica sob influência de rochas calcárias, e avaliar as interações solo-relevo. Selecionou-se uma área localizada na região noroeste do Estado do Rio de Janeiro, que pertence a microbacia hidrográfica Córrego Duas Barras (MCDB), cujo embasamento litológico é amplamente constituído por rochas do Domínio Itaboraite, conhecido pela exploração de mármore e calcário. As características físicas da microbacia como: área (A); perímetro (P); comprimento longitudinal (L); número de canais de drenagem (Nc); comprimento dos canais de drenagem (Cc); comprimento do canal de drenagem principal (Cp); amplitude altimétrica (Δh); altitude média (h_{med}); e declividade média (D_{med}); foram avaliadas em sistema de informação geográfica, após o geoprocessamento da base cartográfica na escala de 1:50.000. A hierarquia da rede de drenagem foi determinada segundo Strahler (1952). A partir das características físicas, foram calculadas as características morfométricas da microbacia, como: índice de circularidade (Ic); razão de relevo (Rr); índice de rugosidade (Ir); frequência de drenagem (Fd); densidade de drenagem (Dd); razão de textura (Rt); índice de sinuosidade do canal principal (Is); comprimento do escoamento superficial (Eps); e coeficiente de manutenção (Cm). As amostras de solo foram coletadas em 43 pontos da microbacia, nas profundidades de 0-20 e 40-60 cm, e submetidas à análises físicas e químicas. Os resultados das análises físicas e químicas dos solos coletados foram submetidos a uma avaliação exploratória dos dados por meio da estatística descritiva. A MCDB possui área de 46 km², e apresenta formato alongado, com relevo colinoso e dissecado, em estágio inicial do ciclo de erosão. O padrão de drenagem é de 4ª ordem, dendrítico, homogêneo, e com tortuosidade e densidade moderadas. A textura dos solos varia de franco-argilo-arenosa em superfície a argilo-arenosa em sub superfície. A reação dos solos varia de levemente ácidos a moderadamente alcalinos, com saldo de cargas negativas na superfície dos colóides, atividade da argila muito baixa a muito alta, e saturação por bases elevada. Os solos são moderadamente a pouco desenvolvidos, de acordo com os índices de intemperismo, com predomínio de aluminossilicatos na fração argila. A altitude foi o atributo topográfico mais correlacionado com as características físicas e químicas dos solos.

Palavras-chave: Pedologia; morfometria; bacias hidrográficas.

CHAPTER 1

PEDOMORPHOMETRIC CHARACTERIZATION OF A WATERSHED UNDER THE INFLUENCE OF CARBONATIC ROCKS

ABSTRACT

MESQUITA, Luiz Felipe. **Pedomorphometric characterization of a watershed under the influence of carbonatic rocks**. Viçosa: UFV, 2015. Ch.1, 28p. (PhD tesis - Soil Science and Plant Nutrition).

The aim of this study was to characterize the physical and chemical soil attributes of a watershed under the influence of limestone, and evaluate soil-relief interactions. Was selected an area located in the northwest region of the Rio de Janeiro State, which belongs to watershed Stream Duas Barras, whose lithological basement is largely made up of Italva Domain rocks, known by the exploitation of marble and limestone. The physical characteristics of the watershed as: area (A); perimeter (P); the longitudinal length (L); number of drainage channels (Nc); length of the drainage channels (Cc); length of the main drain channel (Cp); altimetry amplitude (Δh); average altitude (h_{med}); and average slope (D_{med}); They were evaluated in a geographic information system after geoprocessing the cartographic data on the scale of 1:50.000. The drainage network hierarchy was determined by Strahler (1952). From the physical characteristics were calculated morphometric characteristics of the watershed, such as circularity index (Ic); reason of relief (Rr); Roughness Index (RI); Drain rate (Fd); drainage density (DD); texture ratio (Rt); sinuosity index of the main channel (Is); length runoff (Eps); and maintenance coefficient (Cm). Soil samples were collected at 43 points of the watershed at depths of 0-20 and 40-60 cm, and subjected to physical and chemical analysis. The results of the physical and chemical analysis of soils collected underwent an exploratory evaluation of the data by using descriptive statistics. The watershed has elongated shape, with a predominance of hilly and dissected relief, at an early stage of the erosion cycle. The drainage pattern is 4th order, dendritic, homogeneous, with tortuosity and density moderate. The soil texture varies from sandy clay loam in the surface to sandy clay in the subsurface. The reaction of the soil varies from slightly acid to moderately alkaline, with a balance of negative charges on the surface of colloids, very low to very high clay activity, and high base saturation. Soils are moderately developed, according to the weathering index, predominantly aluminum silicates in the clay fraction. Altitude was the topographical feature more correlated with the physical and chemical characteristics of soils.

Keywords: Pedology; morphometry; watersheds.

1. INTRODUÇÃO

A análise e compartimentação do relevo são importantes ferramentas no planejamento de uso e ocupação do solo, pois permite uma compreensão mais detalhada das relações de dependência entre componentes do meio natural e os solos. O Projeto RadamBrasil, ao longo das décadas de 70 e 80, aperfeiçoou significativamente a metodologia para a caracterização dos padrões de formas do relevo até o quarto táxon. Fundamentado na dissecação do relevo, o mapeamento levava em consideração as dimensões interfluviais e o grau de aprofundamento da drenagem, o que permitia inferir sobre as relações entre morfogênese e pedogênese. Enquanto no domínio de formas tabulares prevalece a pedogênese, considerando a superioridade da infiltração sobre o escoamento, no domínio de formas aguçadas, ao contrário, predomina o escoamento (Birkeland, 1999).

Segundo Christofolletti (1980), a análise da rede hidrográfica pode levar à compreensão de numerosas questões geomorfológicas, pois os cursos d'água constituem processo morfogenético dos mais ativos na esculturação da paisagem terrestre. Desde que França (1968) associou a evolução de redes de drenagem à natureza dos solos, adaptando parâmetros até então restritos à fotointerpretação de estruturas geológicas, a análise da rede de drenagem têm sido utilizada na modelagem da cobertura pedológica de bacias hidrográficas (Hiruma & Ponçano, 1994; Demattê & Demétrio, 1996; Pissara et al., 2004). Entretanto, são escassos os estudos dessa natureza em áreas de embasamento calcário.

A microbacia Córrego Duas Barras, localizada no Noroeste do Estado do Rio de Janeiro, constitui uma das poucas áreas formada predominantemente por rochas carbonáticas, presente no Domínio dos Mares de Morros. Nesse contexto, este capítulo tem por objetivo avaliar por meio de características morfométricas, tanto topográficas como hidrográficas, e pedológicas, uma microbacia hidrográfica localizada no município de Italva, Noroeste do Estado do Rio de Janeiro, afim fornecer subsídios para o entendimento da influência das formas do relevo em ambiente de rochas calcária, nas características físicas e químicas dos solos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 - Descrição da área de estudo

O estudo foi desenvolvido no município de Itálva, região Noroeste do Estado do Rio de Janeiro, Brasil, por se tratar de uma área constituída majoritariamente de rochas carbonáticas. A microbacia em questão é formadora do Córrego Duas Barras, um afluente do Rio Muriaé, este por sua vez um tributário do Rio Paraíba do Sul. A principal via de acesso à região é a BR-356. A área esta localizada entre as latitudes 21° 19' S e 21° 26' S e longitude 41° 35' WGr e 41° 39' WGr. Segundo Köppen (1948), o clima da região é classificado em Aw tropical, de verão chuvoso e inverno seco. A precipitação anual média é de aproximadamente 1100 mm.

O relevo varia de suave ondulado com colinas pouco dissecadas e topos arredondados a montanhoso, onde predominam os patamares litoestruturais que se destacam topograficamente do domínio colinoso a nordeste da microbacia. Próximo a conexão com o Rio Muriaé, ocorrem planícies aluviais com inclinações suaves que convergem em direção ao canal principal do Córrego Duas Barras. As principais classes que compõem as unidades de mapeamento de solos da microbacia são os Argissolos Vermelhos, Argissolos Vermelho-Amarelos, Neossolos Flúvicos, Chernossolos Argilúvicos, Luvisolos Crômicos e Gleissolos Háplicos (Carvalho Filho et al., 2003). A vegetação natural original é a Floresta Estacional Semidecidual, cuja acentuada seca hiberna no inverno e as intensas chuvas de verão determinam a semideciduidade da folhagem da cobertura florestal (IBGE, 2012). Atualmente, as coberturas vegetais predominantes são pastagens extensivas dos gêneros *Panicum* sp. e *Brachiaria* sp., pequenas áreas de cultivo de tomate, milho, café, banana e feijão, e os remanescentes florestais.

O embasamento litológico da área de estudo é amplamente constituído por unidades do Domínio Itálva (Duarte et al., 2012), formado pela: Unidade Serra da Prata (NP3itsp) - hornblenda-biotita gnaiss, de composição tonalítica e granítica, com intercalações de gnaisses cinzentos, leucognaisses de granulação fina, anfíbolitos e rochas calcissilicáticas;

Unidade Macuco (NP3itma) - sequência metavulcanossedimentar constituída de anfibólio-biotita gnaiss a biotita gnaiss leucocrático, com intercalações de anfibolitos finos (NP3itan), localmente com clinopiroxênio, sillimanita-biotita gnaiss, rochas calcissilicáticas, mármore calcíticos a dolomíticos ricos em grafita e rochas metaultramáficas; Unidade São Joaquim (NP3itsj) - mármore calcíticos a dolomíticos ricos em grafita, com intercalações de metachert quartzoso (NP3itmc); Complexo Rio Negro (NP23γ1m) - complexo plutônico de composição variada, gnaissificado, constituído de hornblenda-biotita gnaisses migmatíticos de composição tonalítica a granítica e rochas dioríticas; Depósito Colúvio-Aluvionar (Qca) - depósitos aluvionares recentes de areia com intercalações de argila, cascalho e restos de matéria orgânica.

2.2 - Base cartográfica e processamento dos dados

A base planimétrica, contendo a rede de drenagem e as curvas de nível (equidistantes em 20 m), foram obtidas a partir da carta topográfica SF-24-G-I-4 (Folha Italva), publicada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística em 1968, na escala de 1:50.000. A base geológica foi obtida da carta geológica SF-24-V-C-I (Folha Itaperuna), publicada pelo Serviço Geológico do Brasil em 2009, na escala de 1:100.000. A base pedológica foi obtida da carta de reconhecimento de baixa intensidade dos solos do Estado do Rio de Janeiro SF-24-V-C (Folha Campos), publicada pelo Centro Nacional de Pesquisa em Solos em 2003. A base digital foi obtida do sensor ASTER GDEM, Folha S22W42, com ± 30 metros de resolução do pixel.

A partir da base cartográfica, realizou-se o processamento dos dados vetoriais em ambiente SIG para obtenção de um modelo digital de elevação hidrologicamente consistente (MDEHC) e livre de depressões espúrias. Para isso, os pixels da imagem ASTER GDEM foram convertidos em pontos, contendo os respectivos valores de altitude, e interpolados com base no modelo de grade regular retangular desenvolvido por Hutchinson (1989), junto com o limite da microbacia, as curvas de nível, e a rede de drenagem devidamente orientada no sentido do escoamento superficial. As depressões espúrias foram substituídas pelos valores médios de altitude da vizinhança imediata. A partir do MDEHC obtido, foi gerado um raster para cada atributo topográfico da microbacia Córrego Duas Barras (MCDB), referente à: altitude, declividade, e orientação da encosta. As classes de relevo foram classificadas de acordo com a declividade, conforme Embrapa (2013). As faces de exposição das encostas foram classificadas em Norte (315 a 45 °), Leste (45 a 135 °), Sul (135 a 225 °) e Oeste (225 a 315 °).

2.3 - Caracterização morfométrica da microbacia

Após o processamento inicial dos dados, foram determinadas as características físicas da microbacia como: área (A), perímetro (P), comprimento longitudinal (L), número de canais de drenagem (Nc), comprimento dos canais de drenagem (Cc), comprimento do canal de drenagem principal (Cp), amplitude altimétrica (Δh), altitude média (h_{med}) e declividade média (D_{med}). A hierarquia da rede de drenagem foi determinada conforme a metodologia proposta por Strahler (1952). A partir das físicas da microbacia, foram calculadas as características morfométricas descritas na tabela 1.1.

2.4 - Coleta e análises das amostras de solo

Os pontos de amostragem foram georreferenciados com auxílio de um receptor GPS, a fim de abranger espacialmente ampla variação das características dos solos derivados das principais unidades litológicas da microbacia hidrográfica Córrego Duas Barras. Foram selecionados 43 locais para amostragem com trado, em duas profundidades diferentes, 0-20 cm e 40-60 cm, totalizando 86 amostras de solo (Figura 1.1). As amostras foram devidamente identificadas e numeradas, conforme ordem de coleta (Anexo 1).

Tabela 1.1. Características morfométricas avaliadas na microbacia hidrográfica Córrego Duas Barras.

Característica	Fórmula	Descrição	Fonte
Índice de circularidade	$Ic = 4\pi A/P^2$	Relaciona a área da bacia (A) com a área de um círculo que tenha o perímetro idêntico ao da bacia considerada.	Miller (1953)
Razão de relevo	$Rr = \Delta h/L$	Relaciona a amplitude altimétrica (Δh) com o maior comprimento longitudinal da bacia (L).	Schumm (1956)
Índice de rugosidade	$Ir = \Delta h/Dd$	Relaciona a amplitude altimétrica (Δh) com a densidade de drenagem da bacia (Dd).	Strahler (1958)
Frequência de drenagem	$Fd = Nc/A$	Relaciona o número de canais de drenagem (Nc) com a área da bacia (A).	Horton (1945)
Densidade de drenagem	$Dd = Cc/A$	Relaciona o comprimento dos canais de drenagem (Cc) com a área da bacia (A).	Horton (1945)
Razão de textura	$Rt = Nc/P$	Relaciona o número de canais de drenagem (Nc) com o perímetro da bacia (P).	Smith (1950)
Índice de sinuosidade do canal principal	$Is = Lc/dv$	Relaciona o comprimento do canal principal (Lc) com a distância vetorial entre os pontos extremos do canal (d_v).	Horton (1945)
Comprimento do escoamento superficial	$Eps = 1/(2Dd)$	Representa a distância percorrida pela água na superfície antes de se concentrar nos canais de drenagem definitivos.	Horton (1945)
Coefficiente de manutenção	$Cm = (1/Dd) \times 1000$	Razão inversa da densidade de drenagem da bacia (Dd), que representa à área necessária a formação de um canal de drenagem com fluxo perene.	Schumm (1956)

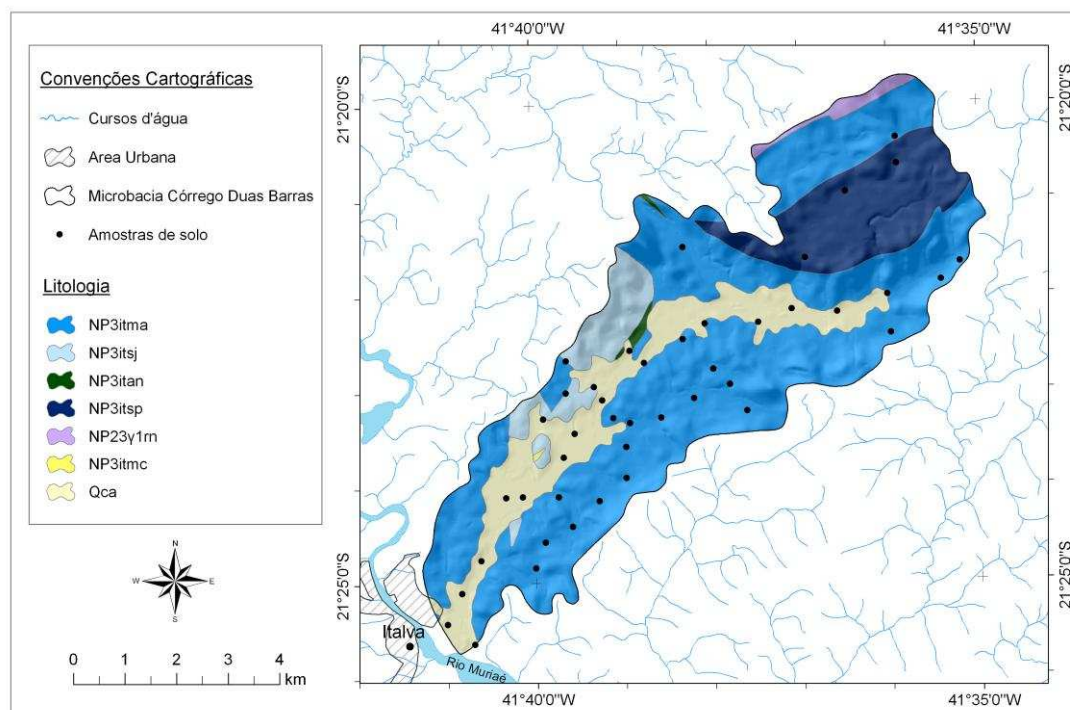


Figura 1.1. Pontos de coleta das amostras de solo, e unidades litológicas da microbacia hidrográfica Córrego Das Barras. NP3itma - Unidade Macuco; NP3itsj - Unidade São Joaquim; NP3itan - Anfibolitos; NP3itsp - Unidade Serra da Prata; NP23y1m - Complexo Rio Negro; NP3itm c - Metachert quartzoso; Qca - Depósito colúvio-aluvionares.

As amostras de solo foram secas ao ar, peneiradas (2 mm) para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA), e submetidas às análises físicas e químicas conforme Embrapa (2011). As análises físicas consistiram de granulometria, argila dispersa em água (ADA), grau de flocculação (GF) e densidade de partículas (Dp). Nas análises químicas, foram determinados o pH em água e o pH em KCl 1 mol L⁻¹ na relação solo:solução 1:2,5; Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺ trocáveis - extraídos com KCl e quantificados por espectrofotometria de absorção atômica; Na⁺, K⁺ - extraídos por Mehlich-1 (HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹), e quantificados por fotometria de chama; acidez potencial (H + Al) - extraída com acetato de cálcio a pH 7,0 e quantificada por titulometria.

A partir desses dados, calculou-se: a capacidade de troca de cátions efetiva (t); a capacidade de troca de cátions a pH 7,0 (CTC); a capacidade de troca de cátions corrigida para o teor de argila (CTC_r); a saturação por bases (V), por alumínio (m) e por sódio (PST). O fósforo remanescente (P_{rem}) foi determinado de acordo com Alvarez et al. (2000). Os teores de carbono orgânico total (COT) foram determinados por oxidação via úmida, utilizando-se solução de K₂Cr₂O₇ em meio ácido, com aquecimento externo (Yeomans & Bremner, 1988).

O ataque sulfúrico para a determinação dos óxidos de Si, Al, Fe, Mn e P foi realizado por meio de fervura da TFSA com solução de H_2SO_4 na relação solo:solução 1:1 (v/v). No extrato filtrado, Fe, Al, Ti, Mn e P foram determinados por espectroscopia de emissão de ótica em plasma indutivamente acoplado, e expressos na forma de Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , MnO e P_2O_5 . No resíduo do ataque sulfúrico, o Si foi extraído com solução de NaOH, determinado por espectroscopia de absorção atômica, e expresso na forma de SiO_2 . A partir desses resultados, foram calculadas as relações moleculares Ki, Kr e Al_2O_3/Fe_2O_3 , conforme Embrapa (2011).

2.5. Análise dos dados

Os resultados das análises físicas e químicas dos solos coletados foram submetidos a uma avaliação exploratória dos dados por meio da estatística descritiva, observando os valores de mínimo, média, mediana, máximo, desvio padrão, erro padrão, variância amostral, coeficiente de variação, coeficiente de assimetria e de curtose. Para verificar a normalidade dos dados, aplicou-se o teste de Shapiro-Wilk, com nível de significância de 5 %.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Características físicas

A microbacia hidrográfica do Córrego Duas Barras (MCDB) é uma bacia de drenagem dendrítica de quarta ordem, segundo a classificação hierárquica de Strahler (1952), conforme apresentado no mapa em anexo (Anexo 2). É composta por 109,35 km de canais de drenagem (Tabela 1.2), onde 64,62 km são de primeira ordem, o que representa 59,1 % do total de canais de drenagem da microbacia. Esses canais desempenham um papel fundamental tanto na formação do canal de drenagem principal, como na diferenciação das unidades de mapeamento dos solos (Strahler, 1957; Demattê & Demétrio, 1996). A microbacia possui ainda 25,12 km de canais de segunda ordem, 4,43 km de terceira ordem e 15,18 km de quarta ordem.

Sua área de drenagem é de 46,15 km², com 14,14 km de comprimento longitudinal e 40,21 km de perímetro, orientada preferencialmente no sentido NNE-SSW (montante-jusante). No mesmo sentido está disposto o canal de drenagem principal, cujo comprimento é de 18,26 km. Esta direção coincide com os principais lineamentos estruturais reconhecidos para a porção noroeste do Estado do Rio de Janeiro por Brenner et al. (1980).

Tabela 1.2. Características físicas da microbacia hidrográfica Córrego Duas Barras.

Símbolo	Descrição	Valor
Hd	Hierarquia da rede de drenagem ^(a)	4
A	Área (km ²)	46,15
P	Perímetro (km)	40,21
L	Comprimento longitudinal da microbacia (km)	14,14
Nc	Número total de canais de drenagem	96
Cc	Comprimento total dos canais de drenagem (km)	109,35
Cp	Comprimento do canal de drenagem principal (km)	18,26
Δh	Amplitude altimétrica (m)	469
h _{med}	Altitude média (m)	139
D _{med}	Declividade média (%)	18

^(a) Strahler (1952).

De acordo com Riccomini et al. (1989), as falhas e fraturas orientadas no sentido NNE-SSW do noroeste fluminense, tendem a influenciar a estruturação da rede de drenagem local, mesmo em camadas sedimentares mais recentes (Pleistocênicas). Entretanto, não são comuns as confluências de ângulos retos na microbacia, como seria de se esperar em áreas de forte controle estrutural da rede de drenagem atribuído a eventos tectônicos. No geral, observa-se que a microbacia apresenta uma orientação multidirecional da rede de drenagem onde, ambos, os canais de primeira e segunda ordem estão alinhados na direção N-S e S-N (montante-jusante), e os canais de terceira e quarta ordem estão alinhados na direção NNE-SSW e W-E (montante-jusante), indicando um controle estrutural bidirecional.

3.2 Características topográficas

Os valores de elevação variam entre 492 e 23 m (Tabela 1.3), com as maiores cotas na porção nordeste da microbacia, e menores na confluência do Córrego Duas Barras com o Rio Muriaé (Figura 1.2). A altitude média da microbacia é de 139 m, sendo que 55,7 % da área total apresentam cotas inferiores a 100 m, com relevo caracterizado por colinas suaves de topos arredondados, rampas de colúvio e planícies aluvionares. Essa feição foi denominada de Depressão Interplanáltica (Dantas, 2000; Silva, 2002; Prado et al., 2005).

As altitudes entre 100 e 250 m ocupam 20,6 % da área da microbacia (Tabela 1.3) e são formadas por morros isolados entre as planícies aluvionares e os alinhamentos serranos, representando o Domínio Colinoso dos Mares de Morros. Segundo Ab'Saber (1970), as variações climáticas ocorridas no Quaternário foram responsáveis por um significativo reafeiçoamento da paisagem regional, esculpindo colinas e morros que caracterizam a morfologia de conhecida como “Mar de Morros” no Planalto Sudeste do Brasil. Também no

Tabela 1.3. Distribuição da área nos diferentes níveis de altitude, de acordo com o modelo digital de elevação (MDE)¹ da microbacia hidrográfica Córrego Duas Barras (MCDB), conforme as unidades geomorfológicas².

Níveis de altitude	Descrição	Área	
		km ²	%
23 a 50 m	Depressão Interplanáltica, associada ao baixo curso da MCDB (Figura 1.3).	6,76	14,65
51 a 100 m		18,95	41,07
Sub-total		25,72	55,72
101 a 150 m	Domínio Colinoso, associado ao médio curso da MCDB (Figura 1.3).	4,67	10,12
151 a 200 m		2,52	5,46
201 a 250 m		2,31	5,00
Sub-total		9,50	20,59
251 a 300 m	Alinhamentos Serranos, associado ao alto curso da MCDB (Figura 1.3).	7,07	15,32
301 a 350 m		3,06	6,63
351 a 400 m		0,57	1,24
401 a 450 m		0,18	0,39
451 a 492 m		0,06	0,12
Sub-total		10,93	23,69
Total		46,15	100

¹ Modelo digital de elevação apresentado no Anexo 2; ² definidas por Dantas (2000).

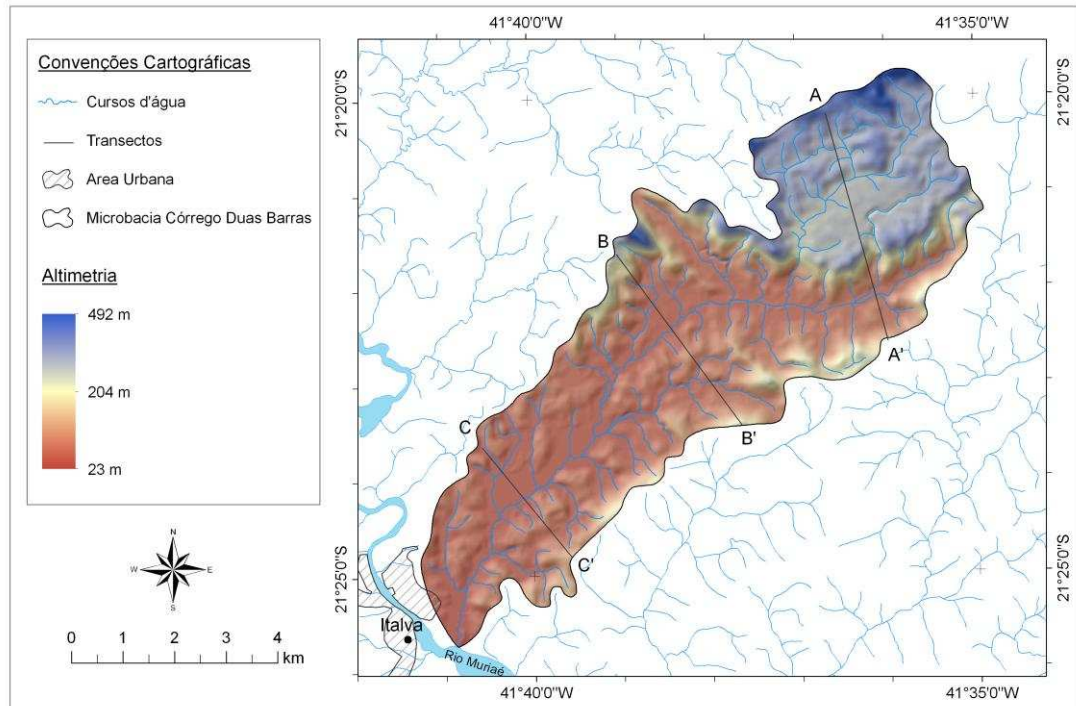


Figura 1.2. Modelo digital de elevação (MDE) e rede de drenagem, na área da microbacia hidrográfica Córrego Duas Barras, Italva-RJ.

Quaternário, os principais eventos de erosão e deposição ocorridos resultaram na formação de feições morfológicas particulares nas encostas e nos vales fluviais, como as cabeceiras de drenagem em anfiteatro, onde se desenvolveram os “complexos de rampa” e os fundos de vale marcados por diferentes níveis de terraços fluviais (Moura & Meis, 1984).

As altitudes entre 251 e 492 m representam 23,7 % da área da microbacia (Tabela 1.3) e caracterizam um relevo de transição entre diferentes compartimentos topográficos da região, formados pelas Serras do Funil, da Califórnia, da Prata, de Santo Eduardo e pelo Sinformal Ferradura de Italva, que dão continuidade aos Alinhamentos Serranos do Estado. Essas áreas representam possíveis remanescentes isolados da Serra do Mar no noroeste fluminense, com vertentes íngremes a escarpadas, e maciços rochosos de elevadas amplitudes, associadas aos processos tectônicos de soerguimento de massas rochosas, que ocorreram durante o Mesozóico-Cenozóico (Almeida & Carneiro, 1998).

A microbacia possui uma declividade média de 18 % (Tabela 1.2) que representa um relevo colinoso de baixa amplitude. A distribuição das classes de relevo é apresentada na Tabela 1.4. O relevo ondulado é a classe com maior representação e ocupa 32,38 % da área total, seguido pelo relevo forte ondulado com 24,84 %, plano com 18,6 %, e suave ondulado com 17,42 % da área da microbacia. Apenas 6,75 % da microbacia são ocupados pelas classes de relevo montanhoso e escarpado, formadas pelos paredões rochosos que sustentam a Serra da Califórnia e a Serra do Funil.

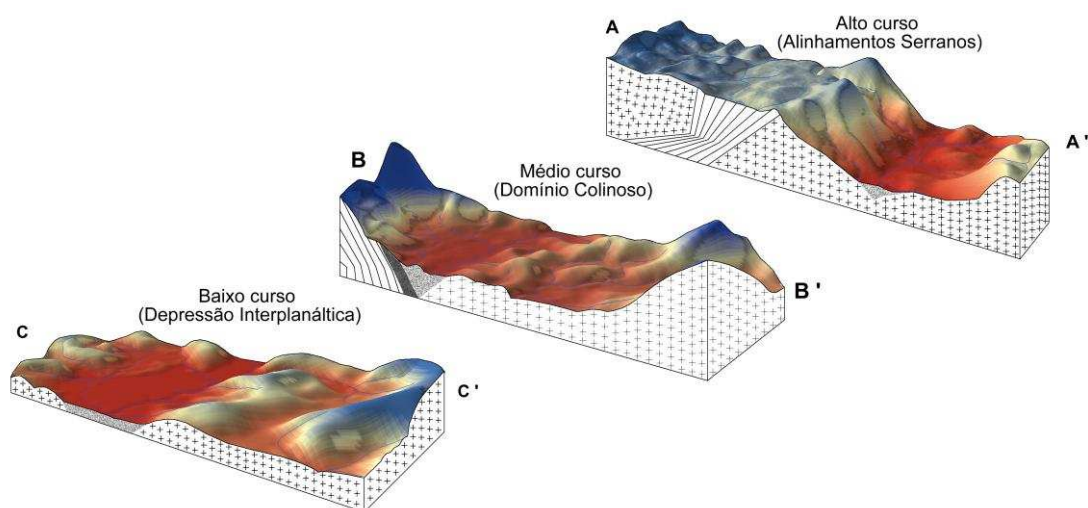


Figura 1.3. Blocos diagramas dos transectos: A-A' do alto curso (Alinhamentos Serranos); B-B' do médio curso (Domínio Colinoso); e C-C' do baixo curso (Depressão Interplanáltica), da microbacia hidrográfica Córrego Duas Barras.

Grande parte do relevo plano encontra-se associado aos canais de drenagem de terceira e quarta ordem, onde estão os depósitos de sedimentos colúvio-aluvionares mais recentes (Qca) (Anexo 2). De acordo com o mapa de reconhecimento de baixa intensidade dos solos do Estado do Rio de Janeiro (Carvalho Filho et al., 2003), produzido pela Embrapa Solos, nessas áreas de relevo plano, próximo a confluência com o Rio Muriaé, ocorrem solos com caráter sódico, como o Neossolo Flúvico sódico, e em menor proporção solos com caráter sódico e influência do lençol freático, como o Gleissolo Hálpico sódico (ver mapa anexo). A ocorrência desses solos pode estar associada tanto ao nível de base quanto a baixa declividade média da microbacia, que proporciona o acúmulo de sais nas áreas do relevo onde o escoamento é lento ou reduzido.

A distribuição das faces de exposição das encostas voltadas para norte, leste e oeste, foi homogênea, com aproximadamente 23 % da área da microbacia para cada face (Tabela

Tabela 1.4. Distribuição da área nas diferentes classes de relevo na microbacia hidrográfica Córrego Duas Barras.

Classes de relevo	Descrição ^a	Área	
		Absoluta (km ²)	Relativa (%)
Plano	0 a 3 % de declividade.	8,58	18,60
Suave ondulado	3 a 8 % de declividade.	8,04	17,42
Ondulado	8 a 20 % de declividade.	14,95	32,38
Forte ondulado	20 a 45 % de declividade.	11,46	24,84
Montanhoso	45 a 75 % de declividade.	2,87	6,22
Escarpado	> 75 % de declividade.	0,25	0,53

^a segundo Embrapa (2013). Imagem apresentada no Anexo 2.

1.5). As encostas voltadas para o sul apresentaram maior distribuição, com 30 % do total da área da microbacia. A simetria na orientação das encostas tende a balancear a distribuição da radiação solar na área da microbacia, reduzindo o gradiente de evapotranspiração local. Juntamente com a declividade do terreno, a face de exposição da encosta pode influenciar na variação sazonal de umidade no solo, fornecendo subsídios para o entendimento da variação da cor dos solos bem como dos processos pedogenéticos dominantes nas diferentes partes da MCDB.

3.3 Características morfométricas

Os valores dos parâmetros obtidos na caracterização morfométrica da microbacia Córrego Duas Barras estão apresentados na tabela 1.6. O índice de circularidade, com valor de 0,36, sugere uma bacia com formato alongado e com baixa susceptibilidade a enchentes devido à menor concentração do deflúvio. Entretanto, em função da elevada distribuição de áreas com declividade inferior a 3 %, associadas às planícies aluvionares, a acumulação do fluxo do escoamento pode ocorrer em eventos de precipitação intensa, sobretudo nas áreas próximas a confluência com o Rio Muriaé.

A razão de relevo de $0,033 \text{ m m}^{-1}$ observada na microbacia, representa um ganho médio de altitude de 3,3 % por distancia longitudinal percorrida. Além de refletir a inclinação geral de uma bacia hidrográfica e a intensidade dos processos erosivos que ocorreram em suas encostas (Schumm, 1956), a razão de relevo também está relacionada com a taxa de produção de sedimentos (Strahler, 1957).

O índice de rugosidade representa aspectos da declividade e do comprimento das vertentes de uma bacia hidrográfica (Strahler, 1958). O valor de 197 encontrado para a microbacia (Tabela 1.6) é característico de uma área com relevo colinoso e dissecado. Essa observação corrobora tanto com a declividade média, de 18 %, quanto com a distribuição das classes de altitude da microbacia, onde aproximadamente 76 % de sua área total encontra-se abaixo de 250 m. Segundo Strahler (1958), valores muito elevados do índice de rugosidade,

Tabela 1.5. Distribuição das faces de exposição das encostas na microbacia hidrográfica Córrego Duas Barras.

Face	Orientação da encosta	Área	
		Absoluta (km ²)	Relativa (%)
Norte	Entre 315 ° (NW) e 45 ° (NE)	10,75	23,29
Leste	Entre 45 ° (NE) e 135 ° (SE)	10,81	23,41
Sul	Entre 135 ° (SE) e 225 ° (SW)	13,87	30,06
Oeste	Entre 225 ° (SW) e 315 ° (NW)	10,73	23,24

Imagem apresentada no Anexo 2.

Tabela 1.6. Características morfométricas da microbacia hidrográfica Córrego Duas Barras.

Característica	Unidade	Valor
Índice de circularidade (Ic)	-	0,36
Razão de relevo (Rr)	m m ⁻¹	0,033
Índice de rugosidade (Ir)	-	197
Frequência de drenagem (Fd)	canal km ⁻²	2,06
Densidade de drenagem (Dd)	km km ⁻²	2,38
Razão de textura (Rt)	Nc km ⁻¹	2,36
Índice de sinuosidade do canal principal (Is)	-	1,32
Comprimento do escoamento superficial (Eps)	km	0,21
Coefficiente de manutenção (Cm)	m ²	420,2

acima de 500, ocorrem em áreas onde as vertentes são longas e íngremes.

A frequência de drenagem, parâmetro que reflete o comportamento hidrográfico de determinada área e a sua capacidade de gerar novos cursos d'água (Horton, 1945; Christofolletti, 1980), indicou que a cada km² da microbacia existem 2,06 canais de drenagem (Tabela 1.6). A densidade de drenagem determinada, 2,38 km km⁻² (Tabela 1.6), demonstra uma homogeneidade no padrão de drenagem, com aproximadamente 1,15 km de comprimento médio por canal a cada km² da microbacia. Esses valores foram considerados intermediários, segundo Hiruma & Ponçano (1994), em um estudo da relação entre a densidade de drenagem e os fatores geomorfopedológicos na área do Alto Rio Pardo (SP e MG).

Essa observação pode ser relacionada tanto com a granulometria do embasamento rochoso, quanto com a capacidade de infiltração de água no solo, uma vez que o regime de chuvas local atual é insuficiente para explicar o comportamento hidrográfico da microbacia. Segundo Peixoto & Heilbron (2010), o Domínio Itavaia é formado por litotipos que variam de granulometria média a grosseira. Entretanto, Lumbreras et al. (2004) observou que os solos da região apresentam baixa permeabilidade e intenso desgaste erosivo, o que contribui para o aumento do escoamento superficial, necessário para a formação dos canais de drenagem. Essa observação pode ser confirmada pela presença majoritária de Argissolos nas encostas da MCDB (Anexo 2), sugerindo uma contribuição do processo de elutriação na formação do gradiente textural desses solos.

A razão de textura, assim como a frequência e a densidade de drenagem, tem sido utilizada para determinar o grau de desenvolvimento topográfico (dissecação) de uma área através da sua rede de drenagem. Segundo Smith (1950), esse parâmetro é dividido basicamente em 3 classes de textura topográfica: grosseira (Rt < 4); média (4 < Rt < 10); e

fina ($R_t > 10$). De acordo com esses valores, a microbacia apresenta textura grosseira (Tabela 1.6), que caracteriza o estágio inicial do ciclo de erosão sob ponto de vista geomorfológico. Isso se traduz num aspecto topográfico rugoso, que podemos associar ao Domínio Colinoso da região noroeste do estado do Rio de Janeiro.

O índice de sinuosidade associa a influência da carga sedimentar ou do controle litológico e estrutural, com a linearidade do canal de drenagem principal. De acordo com Horton (1945), esse parâmetro pode ser classificado em retilíneo ($\cong 1$) e tortuoso (> 2). No geral, o índice de sinuosidade do canal principal da microbacia sugere um formato retilíneo, com valor de 1,32 (Tabela 1.6). Entretanto, as áreas associadas aos canais de quarta ordem, com baixa declividade e maior acumulação de sedimentos, tendem a apresentar menor potencial energético e maior sinuosidade no canal de drenagem, principalmente no médio e baixo curso da MCDB (Figura 1.3).

O comprimento do escoamento superficial determinado foi de 0,21 km (Tabela 1.6), e representa a distância média a ser percorrida até o canal de drenagem, quando a capacidade de infiltração de água no solo atinge seu valor máximo. Esse resultado representa um relevo de vertentes curtas, característico de áreas onde os solos possuem horizonte B textural, e favorece uma dissecação mais intensa da paisagem, principalmente nas áreas mais declivosas. Resultados semelhantes, também foram observados por Zimback & Carvalho (1996) e Pissarra et al. (2004). A área necessária para a formação de um metro de canal de drenagem é de 420 m², que corresponde ao coeficiente de manutenção da microbacia (Tabela 1.6), e sugere o predomínio de solos rasos com menor potencial de armazenamento de água.

3.4. Características pedológicas

3.4.1. Atributos físicos dos solos

Os resultados da estatística descritiva dos atributos físicos dos solos da MCDB estão apresentados na tabela 1.7. Os solos da microbacia apresentam, em média, textura franco-argilo-arenosa na camada superficial (0-20 cm), e argilo-arenosa na camada sub superficial (40-60 cm). As classes texturais predominante foram franco-argilo-arenosa, argilo-arenosa e argila, conforme observado na Figura 1.4. Em média, os solos apresentam o seguinte arranjo granulométrico: areia > argila > silte, em ambas as profundidades estudadas (Tabela 1.7). Entretanto, os teores de areia, silte e argila, apresentaram coeficiente de variação (CV) superior a 25 %, sendo os maiores valores observados na camada sub superficial (40-60 cm). A variabilidade granulométrica dos solos da MCDB pode ser atribuído à heterogeneidade do embasamento litológico, composto por uma mistura de mármore, anfíbolitos e gnaisses,

Tabela 1.7. Estatística descritiva do resultado das análises físicas, das amostras de solos coletadas na microbacia hidrográfica Córrego Duas Barras.

n=43	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila	AG/ AF	Silte/ Argila	ADA	GF	Dp
	g kg ⁻¹						%		kg dm ⁻³
----- 0-20 cm -----									
Mín.	140	70	30	100	0,82	0,11	2,0	53,3	2,42
Med.	379	157	118	346	2,51	0,37	9,9	71,3	2,63
Mdn.	380	160	120	350	2,43	0,37	10,0	69,6	2,65
Max.	670	250	250	630	5,17	0,73	25,0	91,1	2,77
DP	127	39	44	123	0,91	0,16	4,8	9,3	0,09
EP	19	6	7	19	0,14	0,02	0,74	1,4	0,01
Var.	16166	1527	1962	15101	0,82	0,03	23,5	85,8	0,01
CV	34	25	37	36	36	42	49	13	3
Curt.	-0,12	-0,15	0,68	-0,35	0,89	-0,14	1,08	-0,42	0,41
Ass.	0,33	0,10	0,43	0,13	0,86	0,56	0,78	0,08	-0,79
SW	0,46*	0,88*	0,53*	0,97*	0,07*	0,09*	0,05*	0,65*	0,02
----- 40-60 cm -----									
Mín.	50	30	40	150	1,06	0,06	1,0	17,6	2,39
Med.	323	140	111	426	2,51	0,31	14,4	64,2	2,60
Mdn.	340	140	110	420	2,39	0,27	14,0	63,3	2,61
Max.	570	270	240	730	4,88	0,82	37,0	98,4	2,84
DP	128	65	43	169	0,98	0,17	7,4	14,6	0,09
EP	20	10	7	26	0,15	0,03	1,13	2,2	0,01
Var.	16448	4164	1875	28495	0,96	0,03	54,8	212,9	0,01
CV	40	46	39	40	39	57	51	23	4
Curt.	-0,37	-0,80	0,54	-0,98	0,05	1,01	1,13	2,22	0,23
Ass.	-0,26	0,17	0,31	0,25	0,78	1,06	0,66	-0,08	-0,09
SW	0,55*	0,22*	0,12*	0,11*	0,02	0,00	0,16*	0,03	0,64*

AG - Areia grossa; AF - Areia fina; ADA - Argila dispersa em água; GF - Grau de floculação; Dp - Densidade de partículas; Mín. - Mínimo; Med. - Média; Mdn - Mediana; Max. - Máximo; DP - Desvio padrão; EP - Erro padrão; Var. - Variância amostral; CV - Coeficiente de variação (%); Curt. - Coeficiente de curtose; Ass. - Coeficiente de assimetria; SW - Menor nível de significância para rejeição da hipótese nula (p-valor) pelo teste de Shapiro-Wilk; * distribuição normal a 5 %.

com diferentes graus de metamorfismo e composição geoquímica. Os coeficientes de assimetria e curtose próximos de zero, e a similaridade dos valores de média e mediana, indicam que todas as frações granulométricas seguem distribuição normal, assim como confirmado pelo teste de Shapiro-Wilk (SW) a 5 % de significância (Tabela 1.7), em ambas profundidades.

A elevada relação AG/AF observada nos solos da microbacia, com média de 2,51 em ambas profundidades, sugere a presença de partículas com alta resistência ao intemperismo, provavelmente relacionadas ao quartzo recristalizado do material de origem, mantendo assim maior proporção de areia grossa na fração areia. Segundo Monger & Kelly (2002), o quartzo é um dos minerais mais comuns na fração areia, pois apresenta estrutura de ligação muito

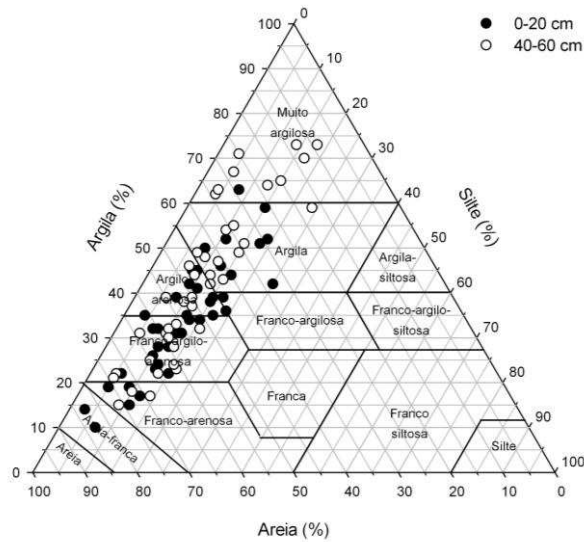


Figura 1.4. Gráfico ternário de distribuição das classes texturais, em função dos teores de areia, silte e argila das amostras de solo coletadas na microbacia Córrego Duas Barras.

estável, pelo fato de cada íon O^{2-} na estrutura de um tetraedro de SiO_2 ser compartilhado com um outro tetraedro de SiO_2 limítrofe. Já a relação silte/argila variou de 0,11 a 0,73 na camada de 0-20 cm, e de 0,06 a 0,82 na camada de 40-60 cm de profundidade, com média de 0,37 e 0,31 respectivamente (Tabela 1.7). Esses valores da relação silte/argila podem ser usados para diferenciar solos com maior ou menor grau de desenvolvimento pedogenético, quando os mesmos apresentarem características morfológicas semelhantes (Embrapa, 2013).

Os valores médios da ADA foram de 9,9 % na camada de 0-20 cm e de 14,4 % na camada de 40-60 cm, com CV igual a 49 e 51 %, respectivamente (Tabela 1.7). Os valores do GF variaram de 53 a 91 % na camada de 0-20 cm, e de 18 a 98 % na camada de 40-60 cm, com média de 71 e 64 %, respectivamente (Tabela 1.7). Apesar dos resultados indicarem solos bem estruturados, sobretudo na camada superficial (0-20 cm), os elevados valores do CV não permitem generalizar esse padrão para toda microbacia. Já os valores da Dp, com média de 2,63 e 2,60 $kg\ dm^{-3}$, e CV de 3 e 4 %, nas profundidades de 0-20 e 40-60 cm, respectivamente (Tabela 1.7), sugerem que os solos da microbacia são, predominantemente, formados por aluminossilicatos. Em geral, os atributos físicos da MCDB estão de acordo com os observados por outros autores, em trabalhos de levantamento de solos realizados na região Noroeste do Estado do Rio de Janeiro (Lumbreras et al., 2004; Calderano Filho et al., 2004; Calderano Filho et al., 2005; Lumbreras et al., 2011).

3.4.2. Atributos químicos dos solos

Os resultados da análise descritiva dos atributos químicos dos solos da MCDB estão apresentados nas tabelas 1.8 e 1.9. O pH_{H_2O} variou de 5,2 a 8,2 na camada de 0-20 cm, e de 5,6 a 8,5 na camada de 40-60 cm, com médias de 6,56 e 6,76 respectivamente (Tabela 1.8). A reação do solo (pH_{H_2O} e pH_{KCl}) apresentou baixos valores de CV (10 %) e distribuição normal segundo o teste de SW, em ambas as profundidades (Tabela 1.8). A diferença nos valores de pH_{H_2O} entre as duas profundidades analisadas é pequena, entretanto, os valores médios são ligeiramente maiores na camada de 40-60 cm. O saldo de cargas de superfície (ΔpH) foi negativo em todas as amostras analisadas, com médias de -1,16 na camada de 0-20 cm, e de -1,29 na camada de 40-60 cm (Tabela 1.8), uma característica inerente à solos cuja fração coloidal é dominada por aluminossilicatos.

Tabela 1.8. Estatística descritiva do resultado das análises químicas, das amostras de solos coletadas na microbacia hidrográfica Córrego Duas Barras.

n=43	pH		ΔpH	Al^{3+}	H+Al	SB	CTC	CTCr	V	m	PST	COT	P_{rem}
	H ₂ O	KCl											
----- 0-20 cm -----													
Min.	5,26	3,98	-2,30	0,00	0,20	1,67	4,0	13,9	32	0,00	0,10	0,15	21,0
Med.	6,56	5,40	-1,16	0,02	2,62	7,93	10,5	32,3	70	0,54	0,42	1,55	36,8
Mdn.	6,57	5,42	-1,18	0,00	2,50	6,13	9,3	29,0	70	0,00	0,27	1,48	36,5
Max.	8,22	6,90	-0,02	0,39	5,10	25,8	27,8	67,5	99	10,6	1,57	4,08	47,2
DP	0,66	0,74	0,44	0,06	1,14	5,30	4,9	12,5	16	1,93	0,38	0,68	6,3
EP	0,10	0,11	0,07	0,01	0,17	0,81	0,8	1,9	2,5	0,29	0,06	0,10	1,0
Var.	0,44	0,54	0,20	0,00	1,29	28,0	24,4	157	270	3,72	0,14	0,46	39,7
CV	10	14	38	398	43	67	47	39	23	357	90	44	17
Cur.	0,47	-0,74	0,71	29,4	0,03	3,06	3,52	0,63	-0,08	18,8	3,04	3,53	-0,46
Ass.	0,50	0,26	-0,01	5,18	0,04	1,74	1,86	0,92	-0,40	4,17	1,93	1,21	-0,23
SW	0,07*	0,23*	0,99*	0,00	0,52*	0,00	0,00	0,02	0,30*	0,00	0,00	0,00	0,42*
----- 40-60 cm -----													
Min.	5,60	4,00	-2,54	0,00	0,30	1,20	3,0	6,1	38	0,00	0,14	0,22	9,3
Med.	6,76	5,34	-1,42	0,02	1,88	7,94	9,8	26,4	75	0,75	1,28	0,58	26,3
Mdn.	6,82	5,18	-1,41	0,00	1,80	5,88	7,6	23,4	78	0,00	0,47	0,52	26,4
Max.	8,54	6,94	0,27	0,59	4,30	30,6	30,9	72,6	99	14,2	11,6	1,30	42,8
DP	0,65	0,74	0,58	0,10	0,81	6,02	5,7	16,8	15	2,84	2,37	0,26	9,2
EP	0,10	0,11	0,09	0,02	0,12	0,92	0,9	2,6	2,4	0,43	0,36	0,04	1,4
Var.	0,43	0,54	0,34	0,01	0,66	36,2	33	284	240	8,09	5,63	0,07	83,8
CV	10	14	41	485	43	76	58	64	21	381	185	45	35
Cur.	0,66	-0,32	0,54	28,0	1,61	3,88	3,41	1,09	-0,01	14,7	10,2	0,41	-1,08
Ass.	0,32	0,46	0,27	5,20	0,80	1,81	1,72	1,25	-0,72	3,87	3,20	0,95	0,02
SW	0,17*	0,18*	0,51*	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,19*

pH - 1:2,5 (v/v); $\Delta pH = pH_{KCl} - pH_{H_2O}$; Al^{3+} - Acidez trocável; H+Al - Acidez potencial; SB - Soma de bases; CTC - Capacidade de troca de cátions do solo a pH 7,0; CTCr - Capacidade de troca de cátions corrigida para o teor de argila; V - Saturação por bases; m - Saturação por alumínio; PST - Porcentagem de saturação por sódio; COT - Carbono orgânico total; P_{rem} - Fósforo remanescente; Mín. - Mínimo; Med. - Média; Mdn - Mediana; Max. - Máximo; DP - Desvio padrão; EP - Erro padrão; Var. - Variância amostral; CV - Coeficiente de variação (%); Curt. - Coeficiente de curtose; Ass. - Coeficiente de assimetria; SW - Menor nível de significância para rejeição da hipótese nula (p-valor) pelo teste de Shapiro-Wilk; * distribuição normal a 5 %.

A CTC, cujas médias foram de 10,5 e de 9,8 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, apresentou ampla variação dos resultados, com CV de 47 e 58 %, nas camadas de 0-20 e 40-60 cm, respectivamente (Tabela 1.8). A CTCr variou de moderadamente baixa a muito alta na camada de 0-20 cm, e de muito baixa a muito alta na camada de 40-60 cm, com CV de 39 e 64 %, respectivamente (Tabela 1.8). Os coeficientes de assimetria e curtose da CTC e da CTCr, bem como o teste de SW, indicam que estas variáveis não seguem uma distribuição normal. Estes resultados sugerem que mesmo em uma área cujo material de origem é amplamente constituído de rochas calcárias, sob as mesmas condições de temperatura e precipitação, podem ocorrer solos com baixa CTC e CTCr devido a influência de fatores intrínsecos a cada ponto de amostragem.

Os valores de V variaram de 32 a 99 % e de 38 a 99 %, com médias de 70 e 75 % nas camadas de 0-20 e 40-60 cm, respectivamente (Tabela 1.8). Estes resultados estão de acordo com a maioria das unidades de mapeamento de solo apresentadas por Carvalho Filho et al. (2003), diferindo apenas na PVe1 e PVe9, onde as classes de solos distróficos não foram incluídas em nenhuma das unidades mencionadas (Anexo 2). Entretanto, a nomenclatura pode ser atualizada pela designação endoeutrófico, no 5º nível categórico, para solos com este atributo abaixo dos 30 cm de profundidade, como sugere o atual sistema brasileiro de classificação de solos (Embrapa, 2013).

Os maiores valores de COT e H+Al foram observados na camada de 0-20 cm de profundidade, com médias de 1,6 dag kg^{-1} e 2,6 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, respectivamente (Tabela 1.8), resultado do aporte de material orgânico na superfície do solo. Situação inversa foi observada para a PST, que apesar dos valores médios de 0,42 e 1,28 % nas camadas de 0-20 e 40-60 cm, respectivamente, apresentaram caráter solódico nos pontos de amostragem 1, 33 e 34 (Anexo 2), com valores de 8 %, 12 % e 7 %, na camada de 40-60 cm, coletados na área dos Depósitos colúvio-aluvionares (Qca) do baixo e médio curso da MCDB, conforme comentado anteriormente.

Os valores do P_{rem} variaram de 21 a 47 mg L^{-1} e de 9 a 43 mg L^{-1} , com médias de 34 e de 26 mg L^{-1} , nas camadas de 0-20 e 40-60 cm, respectivamente (Tabela 1.8), e estão inversamente relacionados aos teores de argila no solo ($r = -0,75$, $p\text{-valor} < 0,001$). Apesar dos baixos teores de Fe_2O_3 nos solos da microbacia, com médias de 47 e 63 g kg^{-1} nas camadas de 0-20 e 40-60 cm, respectivamente (Tabela 1.9), a coloração avermelhada associada aos valores médios de $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, sugerem a presença de óxidos de ferro como minerais acessórios na fração argila, que mesmo em pequenas quantidades, apresenta grande capacidade de adsorção de fósforo na forma de íons fosfato (Schwertmann, 1988). Dessa forma, com o aumento dos teores de argila, os teores de P_{rem} tendem a diminuir na solução de equilíbrio desses solos.

Tabela 1.9. Estatística descritiva dos resultados do ataque sulfúrico, das amostras de solos coletadas na microbacia hidrográfica Córrego Duas Barras.

n=43	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Ki ^{1/}	Kr ^{2/}	Al ₂ O ₃ / ^{β/} Fe ₂ O ₃
----- g kg ⁻¹ -----									
----- 0-20 cm -----									
Min.	44	20	13	2,90	0,10	0,20	1,63	1,22	1,65
Med.	113	90	47	7,19	0,66	0,63	2,25	1,68	3,18
Mdn.	110	87	43	6,50	0,56	0,60	2,17	1,69	3,14
Max	212	181	108	20,2	2,31	1,60	3,82	2,53	5,28
DP	37	38	22	3,34	0,46	0,25	0,41	0,28	0,86
EP	6	6	3	0,51	0,07	0,04	0,06	0,04	0,13
Var.	1402	1423	499	11,2	0,21	0,06	0,17	0,08	0,75
CV	33	42	48	46	69	41	18	17	27
Cur.	-0,16	-0,46	0,30	4,84	3,11	4,12	4,01	0,76	0,20
Ass.	0,08	0,23	0,80	1,84	1,63	1,50	1,44	0,67	0,43
SW	0,47	0,80	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,25
----- 40-60 cm -----									
Min.	54	36	19	4,40	0,05	0,20	1,47	1,16	1,81
Med.	165	141	63	8,75	0,45	0,43	2,07	1,60	3,66
Mdn.	161	135	55	7,90	0,40	0,40	2,02	1,61	3,54
Max	286	242	156	23,0	1,38	0,90	2,98	2,28	6,39
DP	60	58	29	3,57	0,34	0,15	0,30	0,22	1,03
EP	9	9	4	0,54	0,05	0,02	0,05	0,03	0,16
Var.	3631	3389	835	12,8	0,12	0,02	0,09	0,05	1,07
CV	36	41	46	41	77	35	15	14	28
Cur.	-0,57	-1,04	1,07	5,52	0,82	1,07	2,34	2,67	0,26
Ass.	0,26	0,14	0,96	1,98	1,10	0,98	1,18	0,82	0,70
SW	0,16*	0,11*	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07*

Min. - Mínimo; Med. - Média; Mdn - Mediana; Max. - Máximo; DP - Desvio padrão; EP - Erro padrão; Var. - Variância amostral; CV - Coeficiente de variação (%); Curt. - Coeficiente de curtose; Ass. - Coeficiente de assimetria; SW - Menor nível de significância para rejeição da hipótese nula (p-valor) pelo teste de Shapiro-Wilk; * distribuição normal a 5 %.

Os teores médios de SiO₂ e Al₂O₃ foram de 113 e 90 g kg⁻¹ na camada de 0-20 cm e 165 e 141 g kg⁻¹ na camada de 40-60 cm, respectivamente, com distribuição normal confirmada pelo teste de SW (Tabela 1.9). Apesar da coloração avermelhada comumente associada à presença de óxidos de ferro, o predomínio de argilominerais do tipo 1:1 tende a elevar os valores de Ki e Kr acima de 1, assim como a presença de argilominerais do tipo 2:1 tende a elevar os valores acima de 2 (Duriez et al., 1982). Estes resultados sugerem que dentro da microbacia existem distintos ambientes pedogenéticos controlados por fatores intrínsecos ao material de origem e ao relevo, onde ocorre desde de solos moderadamente desenvolvidos até solos mais jovens, com Ki variando entre 1,6 e 3,8 na camada de 0-20 cm e entre 1,5 e 3,0 na camada de 40-60 cm de profundidade (Tabela 1.9).

3.5. Relações entre características pedológicas e topográficas

A relação solo-relevo da microbacia foi avaliada por meio de correlação de Pearson (Tabela 1.10), utilizando os pontos de amostragem de solo para extrair o valor de cada atributo topográfico (altitude, declividade e orientação da encosta) obtido na etapa de geoprocessamento. A altitude foi o atributo topográfico que apresentou o maior número de correlações significativas com as características físicas e químicas dos solos da microbacia, tanto em superfície (0-20 cm), quanto em sub superfície (40-60 cm).

A altitude apresenta relação positiva com os valores de H+Al, e negativa com os valores de pH_{H_2O} , CTCr, V, P_{rem} , Ki e Kr, dos solos da camada de 0-20 cm (Tabela 1.10). Na camada de 40-60 cm, a altitude apresentou relação positiva com os valores de ΔpH , e negativa com os valores de ADA, pH_{H_2O} , CTCr, V, Prem, Ki e Kr (Tabela 1.10). A declividade apresentou correlação positiva com os valores de m na camada de 0-20 cm, e com os valores de H+Al na camada de 40-60 cm (Tabela 1.10). Já a orientação da encosta apresentou apenas correlação positiva com os valores de H+Al na camada de 0-20 cm (Tabela 1.10). Esses resultados sugerem que a altitude da microbacia pode ser um indicador de diferentes características pedológicas, em ambas as profundidades.

Os solos associados aos Alinhamentos Serranos ocorrem nas áreas mais elevadas, de relevo forte ondulado que favorece o fluxo do escoamento superficial e o processo de elutriação em eventos de precipitação intensa, sendo esta, a razão dos solos endoeutróficos e de maior gradiente textural ocorrerem com mais frequência no alto curso da microbacia. Já os solos associados ao Domínio Colinoso apresentam processo de pedogênese favorecido pela permeabilidade e solubilidade das rochas carbonáticas, dando origem a solos vermelhos e eutróficos. Os solos associados à Depressão Interplanáltica ocorrem na áreas menos elevadas, onde o acúmulo de sais é favorecido tanto pelo relevo plano, com declividade inferior a 3 %, como pela sinuosidade do canal de drenagem principal.

Tabela 1.10. Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre os atributos topográficos e pedológicos da microbacia hidrográfica Córrego Duas Barras.

Atributos topográficos	Prof. cm	Atributos pedológicos										
		Rt	ADA	pH_{H_2O}	ΔpH	H+Al	CTCr	V	m	P_{rem}	Ki	Kr
Altitude	0-20	0,04	0,22	-0,48*	0,13	0,60*	-0,38*	-0,61*	0,27	-0,48*	-0,48*	-0,48*
	40-60	0,04	-0,35*	-0,53*	0,36*	0,26	-0,33*	-0,57*	-0,12	-0,35*	-0,46*	-0,44*
Declividade	0-20	-0,12	0,05	-0,28	0,04	0,26	-0,12	-0,13	0,50*	-0,20	-0,15	-0,21
	40-60	-0,12	0,02	-0,28	0,04	0,39*	-0,04	-0,16	0,01	0,11	-0,06	-0,19
Orientação da encosta	0-20	0,03	0,12	-0,27	-0,20	0,40*	-0,07	-0,30	0,28	-0,07	-0,03	-0,03
	40-60	0,03	-0,05	-0,18	0,08	0,19	-0,10	-0,20	-0,04	-0,26	-0,17	-0,09

Rt - Gradiente textural; ADA - Argila dispersa em água; pH_{H_2O} - 1:2,5 (v/v); $\Delta pH = pH_{KCl} - pH_{H_2O}$; H+Al - Acidez potencial; CTCr - Capacidade de troca de cátions corrigida para o teor de argila; V - Saturação por bases; m - Saturação por alumínio; P_{rem} - Fósforo remanescente Ki e Kr - Índices de intemperismo; * significativo a 5 % de probabilidade.

4. CONCLUSÕES

A área da microbacia Córrego Duas Barras compreende três compartimentos geomorfológicos distintos, cujas classes de relevo podem ser discerníveis em: (i) Alinhamentos Serranos, associado ao alto curso da microbacia com relevo forte ondulado; (ii) Domínio Colinoso, associado ao médio curso da microbacia com relevo ondulado; e (iii) Depressão Interplanáltica, associada ao baixo curso da microbacia com relevo suave ondulado. A microbacia apresenta formato alongado, com predomínio de relevo colinoso e dissecado, em estágio inicial do ciclo de erosão sob ponto de vista geomorfológico, cujo aspecto topográfico rugoso favorece um padrão de drenagem dendrítico, homogêneo e de tortuosidade moderada.

A cobertura pedológica da microbacia Córrego Duas Barras é amplamente formada por solos de textura franco-argilo-arenosa em superfície, e argilo-arenosa em sub superfície. A reação dos solos varia de levemente ácidos a moderadamente alcalinos, com saldo de cargas negativas na superfície dos colóides, atividade da argila de muito baixa a muito alta, e saturação por bases elevada. Os solos são moderadamente a pouco desenvolvidos, de acordo com os índices de intemperismo, com predomínio de aluminossilicatos na fração argila.

A altitude foi o atributo topográfico mais correlacionado com as características físicas e químicas dos solos. O relevo forte ondulado associado aos Alinhamentos Serranos favorece o fluxo do escoamento superficial e o processo de elutriação nos solos do alto curso da microbacia. Os solos associados ao Domínio Colinoso apresentam processo de pedogênese favorecido pela permeabilidade e solubilidade das rochas carbonáticas, dando origem a solos vermelhos e eutróficos. Os solos associados à Depressão Interplanáltica apresentam acúmulo de sais favorecido tanto pelo relevo plano, como pela drenagem menos eficiente das várzeas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA F.F.M. & CARNEIRO C.D.R. Origem e evolução da Serra do Mar. **Rev. Bras. Geoc.**, 28:135-150, 1998.
- ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E.; OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso do fósforo remanescente. **B. Inf. Soc. Bras. Ci. Solo**, 52:27-32, 2000.
- BIRKELAND, P.W. **Soils and Geomorphology**, 3rd ed. Oxford Univ. Press, NY, 1999.
- BRENNER,T.L.; FERRARI,A.L. & PENHA,H.M. Lineamentos estruturais do Nordeste do Estado do Rio de Janeiro. In: **Anais do XXXI Congresso Brasileiro de Geologia**, Balneário Camboriú. Anais, 6, 2551-2559, 1980.
- CALDERANO FILHO, B.; CHAGAS, C.S.; PRADO, R.B.; PEREZ, D.V.; BENITES, V.M.; FREITAS, P.L. GONÇALVES, A.O. SILVA, J.S. **Levantamento semidetalhado dos solos da microbacia do Barro Branco, município de São José do Ubá, Estado do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 113 p., 2005. (Embrapa Solos. Boletim de pesquisa e desenvolvimento; ISSN 1678-0892; n. 81)
- CALDERANO FILHO, B.; SANTOS, H.G.; CLAESSEN, M.E.C.; MOTCHI, E.P.; WITTERN, K.P.; LUZ, L.D.; CALDERANO, S.B.; JUNIOR, W.C.; CHAGAS, C.S. **Levantamento semidetalhado dos solos da microbacia do Córrego da Tábua, no Município de São Fidélis, Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 86p., 2004. (Embrapa Solos. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento; ISSN 1678-0892; n. 48)
- CARVALHO FILHO, A. de; LUMBRERAS, J. F.; WITTERN, K. P.; LEMOS, A. L.; SANTOS, R. D. dos; CALDERANO FILHO, B.; CALDERANO, S. B.; OLIVEIRA,

R. P.; AGLIO, M. L. D.; SOUZA, J. S. de; CHAFFIN, C. E. **Mapa de reconhecimento de baixa intensidade dos solos do estado do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003. 8 mapas, color. Escala 1:250.000.

CHAGAS, C. S. **Mapeamento digital de solos por correlação ambiental e redes neurais em uma bacia hidrográfica no domínio de mar de morros**. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 223p., 2006. (Tese de Doutorado)

CHRISTOFOLETTI, A. **Geomorfologia**. São Paulo, Edgard Blücher, 2^a ed., 1980, 186p.

DANTAS, M. E. **Mapa geomorfológico do Estado do Rio de Janeiro**. CPRM - Serviço Geológico do Brasil. Superintendência Regional de Belo Horizonte. Brasília: CPRM, 63p., 2 mapas, 2001.

DEMATTÊ, J.A.M.; DEMÉTRIO, V.A. Padrões de drenagem em áreas de solos desenvolvidos de rochas vulcânicas ácidas na região de Guarapuava (PR). **R. Bras. Ci. Solo**, 20:305- 311, 1996.

DUARTE, B.P.; HEIBRON, M.; GONTIJO-PASCUTTI, A.H.F; SILVA, T.M.; VALLADARES, C.S.; ALMEIDA, J.C.H.; TUPINAMBÁ, M.; NOGUEIRA, J.R.; VALERIANO, C.; SILVA, L.G.E.; SCHMITT, R.; RAGATKY, D.; GERALDES, M.; VALENTE, S.C.; PORTO JUNIOR, R.; MENEZES, P.T.L.; TROUW, R.; MELLO, R.P.; PALERMO, N.; GUIMARÃES, P.V.; SILVA, F.L. **Geologia e recursos minerais da folha Itaperuna SF.24-V-C-I, Estado do Rio de Janeiro escala 1:100.000**. Belo Horizonte, CPRM, 138 p., 2012. (série Geologia do Brasil), textos e mapas.

DURIEZ, M.A.M.; JOHAS, R.A.L.; BARRETO, W.O. **Método simplificado para determinação dos valores Ki e Kr na terra fina**. Rio de Janeiro, Embrapa-SNLCS, 10p., 1982. (Embrapa-SNLCS; ISSN 0101-6253; Boletim de Pesquisa; 2)

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (CNPS). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. atual. Rio de Janeiro: Embrapa-CNPS, 230 p., 2011 (Documentos / Embrapa Solos, ISSN 1517-2627; 132).

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3.ed. Brasília, 353p., 2013.

- ESRI. **ArcGIS Desktop**: Release 10. Redlands, CA: Environmental Systems Research Institute. 2011.
- FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A. & SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Sci. Agríc.**, 58:627-646, 2001.
- FRANÇA, G.V. **Interpretação fotográfica de bacias e redes de drenagem aplicada a solos da região de Piracicaba**. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 151 p., 1968. (Tese de doutorado)
- HIRUMA, S.T.; PONÇANO, W.L Densidade de drenagem e sua relação com fatores geomorfológicos na área do alto Rio Pardo - SP e MG. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, v.15, n.1, p.49-57, 1994.
- HORTON, R.E. Erosional development of streams and their drainage basins: hydrophysical approach to quantitative morphology. **Bull. Geol. Soc. Am.**, 56:275-370, 1945.
- HUTCHINSON, M.F. A New Procedure for Gridding Elevation and Stream Line Data with Automatic Removal of Spurious Pits. **Journal of Hydrology**, 106: 211-232, 1989.
- IBGE. **Manual técnico da vegetação brasileira: sistema fitogeográfico, inventário das formações florestais e campestres, técnicas e manejo de coleções botânicas, procedimentos para mapeamentos**. 2ª ed. Manuais técnicos em geociências, nº 1, IBGE-Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Rio de Janeiro, 2012, 275p.
- JENNY, H. **Factors of soil formation**. McGraw-Hill, New York, 281p., 1941.
- LUMBRERAS, J.F.; CARVALHO FILHO, A.; MOTTA, P.E.F.; PALMIERI, F.; CALDERANO, S.B.; BARUQUI, A.M; PEREIRA, N.R.; NAIME, U.J.; LEMOS, A.L. **Macropedoambientes da região Noroeste Fluminense: uma contribuição ao planejamento ambiental**. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 21 p., 2004. (Embrapa Solos. Documentos; ISSN 1517-2627; n. 64).
- LUMBRERAS, J.F.; NAIME, U.J.; MOTTA, P.E.F.; CARVALHO FILHO, A.; PALMIERI, F.; BARUQUI, A.M; MARTINS, A.L.S. **Levantamento de reconhecimento de média intensidade dos solos da bacia hidrográfica do Rio São Domingos -**

Municípios de São José de Ubá e Itaperuna, Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 87 p., 2011. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento / Embrapa Solos, ISSN 1678-0892; 189).

MEUNIER, A. Clays in sedimentary environments. In: MEUNIER, A. **Clays**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 295-328, 2005.

MILLER, V.C. A **Quantitative geomorphic study of drainage basin characteristics in the Clinch Mountain area, Virginia and Tennessee**, Proj. NR 389-402, Tech. Rep. 3, Columbia University, Department of Geology, ONR, New York, 1953.

MILNE, G. Normal erosion as a factor in soil profile development. **Nature**, 138:548–549, 1936.

MONGER, H.C.; KELLY, E.F. Silica minerals. In: DIXON, J.B.; SCHLUZE, D.G. (eds). **Soil Mineralogy with Environmental Applications**. SSSA Book Series, nº. 7, p. 611-636, 2002.

MOURA, J. R. S.; MEIS, M. R. M. Uper quaternary sedimentary and hillslope evolution: southeastern brazilian plateau. **American Journal of Science**, Londres, v. 284, n. 3, p. 241-254, 1984.

MUNSELL COLOR. **Munsel soil color charts**. New Windsor, 1994. Revised edition.

OLSON, C.G. Geomorphological soil-landscape models. In: GRUNWALD, S.(Ed.), **Environmental Soil-Landscape Modeling**. Geographic Information Technologies and Pedometrics. Taylor and Francis, Boca Raton, pp. 105–124, 2006.

PEIXOTO, C.A; HEILBRON, M. Geologia da klippe Italva na região entre Cantagalo e Itaocara, nordeste do Estado do Rio de Janeiro. São Paulo, UNESP, **Geociências**, v. 29, n. 3, p. 277-289, 2010

PISSARRA, T. C. T.; POLITANO, W.; FERRAUDO, A. S. Avaliação de características morfométricas na relação solo-superfície da bacia hidrográfica do Córrego Rico, Jaboticabal (SP). **R. Bras. Ci. Solo**, v.28, p.297-305, 2004.

- PRADO, R. B.; DANTAS, M. E.; FIDALGO, E. C. C.; GONÇALVES, A. O.; SILVEIRA, M. M. L.; GUIMARÃES, P. V.; FERRAZ, R. P. D.; MANSUR, K. L.; VIEIRA, H.; DOURADO, F. **Diagnóstico do meio físico da bacia hidrográfica do Rio Muriaé.** Dados eletrônicos. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2005. (Documentos / Embrapa Solos, ISSN 1517-2627 ; 83).
- RANGEL, O.J.P.; SILVA, C.A. Estoques de carbono e nitrogênio e frações orgânicas de Latossolo submetido a diferentes sistemas de uso e manejo. **R. Bras. Ci. Solo**, 31:1609-1623, 2007.
- RICCOMINI, C.; PELLOGIA, A.U.G.; SALONI, J.C.L.; KOHNKE, M.W.; FIGUEIRA, R.M. Neotectonic activity in the Serra do Mar rift system (southeastern Brazil). **Journal of South American Earth Sciences**, v.2, p.191-197, 1989.
- SANTOS, E. H. M.; GRIEBELER, N. P.; OLIVEIRA, L. F. C. Relação entre uso do solo e comportamento hidrológico na Bacia Hidrográfica do Ribeirão João Leite. **R Bras. Eng Agr. Amb.**, v.14, p.826-834, 2010.
- SCHUMM, S.A. Evolution of drainage systems and slopes in bedlands at Perth Amboy, New Jersey. **Bull. Geol. Soc. Am.**, 67:597-646, 1956.
- SCHWERTMANN, U. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. In: STUCKI, J.W.; GOODMAN, B.A. & SCWERTMANN, U., eds. **Iron in soils and clays minerals**. Proceeding. Dordrecht, p. 267-308, 1988.
- SHAPIRO, S.S.; WILK, M.B. An analysis of variance test for normality (complete sample). **Biometrika**, London, v.52, n.3/4, p.591-611, 1965.
- SILVA, T.M. **A estruturação geomorfologia do Planalto Atlântico no Estado do Rio de Janeiro.** Depto. Geografia, UFRJ, Rio de Janeiro, 265p., 2002. (Tese de Doutorado).
- SMITH, K.G. Standars for grading texture of erosional topography. **Am. J. Sci.**, 248:655-668, 1950.
- STRAHLER, A.N. Dimensional analysis applied to fluvially eroded landforms. **Bull. Geol. Soc. Am.**, 69:279-300, 1958.

STRAHLER, A.N. Hypsometric analysis of erosional topography. **Bull. Geol. Soc. Am.**, 63:111-1141, 1952.

STRAHLER, A.N. Quantitative analysis of watershed geomorphology. **Trans. Am. Geophys. Un.**, 38:913-920, 1957.

WARRICK, A.W.; NIELSEN, D.R. Spatial variability of soil physical properties in the field. In: Hillel, D.(ed.). **Applications of soil physics**. New York: Academic Press, 1980.

YEOMANS, J.C., BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Comm. Soil Sci. Plant Analysis**, v.19, n.13, p.1467-1476, 1988.

ZIMBACK, C.R.L.; CARVALHO, A.M. Caracterização hídrica dos solos de três bacias hidrográficas na região de Marília (SP). **R. Bras. Ci. Solo**, 20:459-466, 1996.

CAPITULO 2

GÊNESE DE SOLOS VERMELHOS SOB INFLUÊNCIA DE ROCHAS CARBONÁTICAS NO SUDESTE DO BRASIL

RESUMO

MESQUITA, Luiz Felipe. **Gênese de solos vermelhos sob influência de rochas carbonáticas no sudeste do Brasil**. Viçosa: UFV, 2015. Cap.2, 46p. (Tese - Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas).

O objetivo deste estudo foi avaliar solos vermelhos sob influência de rochas carbonáticas, por meio de suas características físicas, químicas, mineralógicas e micromorfológicas, em uma região do sudeste do Brasil, com ênfase nos processos pedogenéticos envolvidos. Para isso, selecionou-se uma área localizada no noroeste do Estado do Rio de Janeiro, próximo à cidade de Italva, onde são comuns os afloramentos de rochas calcárias. Foram descritos e coletados 5 perfis de solo, sendo: P1, P2 e P4 sobre calcário; P3 sobre anfíbolito; e P10 sobre gnaisse. Os solos foram inicialmente classificados como Argissolos Vermelhos e Cambissolos Háplicos. As amostras de solos foram secas, peneiradas a 2 mm e submetidas às análises físicas, químicas e mineralógicas. Amostras indeformadas foram coletadas nos horizontes A e B dos perfis de solo P1, P3 e P10, para análise micromorfológica. Amostras do material de origem dos solos (calcário, anfíbolito, gnaisse) foram coletadas localmente e submetidas à análise química total para determinação da composição elementar. Os perfis de solo derivados de calcário (P1, P2, P4), anfíbolito (P3) e gnaisse (P10), são bem drenados, pouco profundos, vermelhos, bem estruturados, argilosos, moderadamente ácidos a praticamente neutros, eutróficos, não carbonáticos e com atividade da fração argila variando de moderadamente baixa a média. Possuem traços de minerais alteráveis, como feldspatos, hornblenda, talco e minerais 2:1, resultado de um processo de intemperismo moderado, onde a remoção da sílica liberada dos minerais não atingiu níveis elevados. A fração argila é predominantemente caulinítica. A microestrutura é formada por blocos subangulares parcialmente acomodados, com pedalidade moderadamente desenvolvida, acompanhada de um empacotamento complexo de vazios. A argiluviação não demonstra ser o processo pedogenético mais expressivo na formação do gradiente textural dos Argissolos. Os perfis de solo desenvolvidos de calcário (P1, P2, P4), por estarem em local de drenagem desimpedida não apresentam o processo de carbonatação, ao passo que seus valores de pH mais elevados facilitam a ferruginização, formando solos mais vermelhos, com maiores teores de óxidos de ferro em relação aos solos derivados de anfíbolito (P3) e gnaisse (P10). São solos intermediários para a classe dos Chernossolos.

Palavras-chave: Pedogênese; mineralogia; micromorfologia; solos vermelhos; rochas carbonáticas.

CHAPTER 2

GENESIS OF RED SOILS UNDER INFLUENCE OF CARBONATIC ROCKS IN THE SOUTHEASTERN OF BRAZIL

ABSTRACT

MESQUITA, Luiz Felipe. **Genesis of red soils under influence of carbonatic rocks in the southeastern of Brazil**. Viçosa: UFV, 2015. Ch.2, 46p. (PhD tesis - Soil Science and Plant Nutrition).

The aim of this study was to evaluate red soils under the influence of carbonate rocks, through its physical, chemical, mineralogical and micromorphological, in a region of southeastern Brazil, with emphasis on pedogenic processes. For this, we selected an area located in the northwest of the State of Rio de Janeiro, near the city of Italva where outcrops of limestone rocks are common. 5 have been described and collected soil profiles, as follows: P1, P2, and P4 on marble; P3 on amphibolite; and P10 on gneiss. The soils were initially classified as Ultisols and Inceptisols. Soil samples were dried, sieved to 2 mm and submitted to physical, chemical and mineralogical analysis. Undisturbed samples were collected in A and B horizons of soil profiles P1, P3 and P10 for micromorphological analysis. Samples of soil parent material (marble, amphibolite, gneiss) were collected locally and submitted to total chemical analysis to determine the elemental composition. The soil profiles developed from marble (P1, P2, P4), amphibolite (P3) and gneiss (P10) are well-drained, shallow, red and structured clay, mildly acidic to practically neutral, eutrophic, no carbonate and clay fraction of activity ranging from moderately low to medium. They have traces of labile minerals such as feldspars, hornblende, talc and 2:1 minerals, result of a weak weathering, where removal the silica released from minerals has not reached high levels. The clay fraction is predominantly kaolinitic. The microstructure is formed by subangular blocky partially accommodated, with moderately developed pedality and empty complex packaging voids. The argilluviation is not the major pedogenetic process present in these argillic horizons. The soil profiles developed from marble (P1, P2, P4) does not have carbonates because they are in a free drainage site, and its high pH values leads to greater ferruginization of the soils regarding to derived from amphibolite (P3) and gneiss (P10). These soils are intermediate to the Mollisols.

Keywords: Pedogenesis; mineralogy; micromorphology; red soils; carbonatic rocks.

1. INTRODUÇÃO

São escassos os registros de estudos dedicados à gênese de solos sob influências carbonáticas em condições de clima tropical (Aw), no sudeste do Brasil. No noroeste do Estado do Rio de Janeiro, próximo à cidade de Italva, um conjunto litológico onde predominam mármore, contendo intercalações de anfíbolitos, calcissilicáticas e metamorfitos diversos, assim como corpos gnáissicos intrusivos, distribue-se de forma descontínua, constituindo uma faixa de direção Nordeste/Sudoeste, que representa o Domínio geológico Italva (Peixoto & Heilbron, 2010).

Os solos desta região estão fortemente relacionados ao clima e ao material de origem, sendo descritos como argilosos, muito avermelhados, pouco profundos, com estrutura moderada ou forte, em blocos angulares e subangulares, podendo chegar à prismática, e usualmente com cerosidade moderada a forte (Embrapa, 1979). Segundo o atual mapa de reconhecimento de solos do Estado do Rio de Janeiro, a área do Domínio Italva é formada majoritariamente por Argissolos Vermelhos eutróficos (Carvalho Filho et al., 2003). No primeiro levantamento de solos do Estado do Rio de Janeiro, estes solos foram classificados como Mediterrânicos Vermelho-Amarelos com horizonte A chernozêmico (Brasil, 1958). Sabe-se que os solos Mediterrânicos estão relacionados a uma condição climática de acentuada sazonalidade, com diferenças na relação precipitação/evapotranspiração durante as épocas seca e chuvosa (Yaalon, 1997).

Apesar de existirem trabalhos realizados com solos coletados em áreas sob influência de rochas carbonáticas no Brasil (Silva, 1977; Souza et al., 1993; Oliveira, 1998; Lynch, 2009; Paiva, 2010; Pereira et al., 2013; Silva et al., 2013), nenhum deles foram dedicados a região Noroeste do Estado do Rio de Janeiro. Nesse sentido, este capítulo tem por objetivo caracterizar solos sob influência de rochas carbonáticas, por meio de análises físicas, químicas, mineralógicas e micromorfológicas, visando fornecer subsídios para compreensão dos processos pedogenéticos dominantes nos solos sob influência carbonática.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Descrição da área de estudo

Este estudo foi conduzido no município de Italva-RJ, região noroeste do estado do Rio de Janeiro (Figura 2.1), onde são comuns os afloramentos de rochas calcárias do Domínio Italva. O clima da região é definido como Aw tropical chuvoso de inverno seco, segundo classificação de Köppen (1948), com temperatura média anual de 24 °C e precipitação média anual de 1100 mm. A vegetação natural original é a Floresta Estacional Semidecidual (IBGE, 2012), que foi substituída de forma aleatória por pastagens e culturas agrícolas em nível de agricultura familiar extensiva. A unidade geomorfológica local é denominada Depressão Escalonada dos Rios Pomba-Muriaé, segundo Dantas (2001), formada por morros isolados, vales encaixados, colinas e morros. As unidades de mapeamento dos solos da região são amplamente representadas por Argissolos Vermelhos eutróficos (Carvalho Filho et al., 2003).

2.2. Contexto litológico

O embasamento litológico local é formado por gnaisses e mármores predominantemente calcíticos, com intercalações de anfibolitos, do Domínio geológico Italva (Duarte et al., 2012). Dados geocronológicos locais, obtidos por Heilbron e Machado (2003) para anfibolitos intercalados com mármore, revelaram idade (U-Pb) de cristalização de 848 ± 11 Ma e metamorfismo de 501 ± 7 Ma. Segundo Duarte et al. (2007), as unidades litoestratigráficas que compõem o Domínio Italva na área do estudo são: Unidade Serra da Prata (NP3itsp) - hornblenda-biotita gnaisse, de composição tonalítica e granítica, com intercalações de gnaisses cinzentos, leucognaisses de granulação fina, anfibolitos e rochas calcissilicáticas; Unidade Macuco (NP3itma) - sequência metavulcanossedimentar constituída de anfibólito-biotita gnaisse a biotita gnaisse leucocrático, rochas calcissilicáticas,

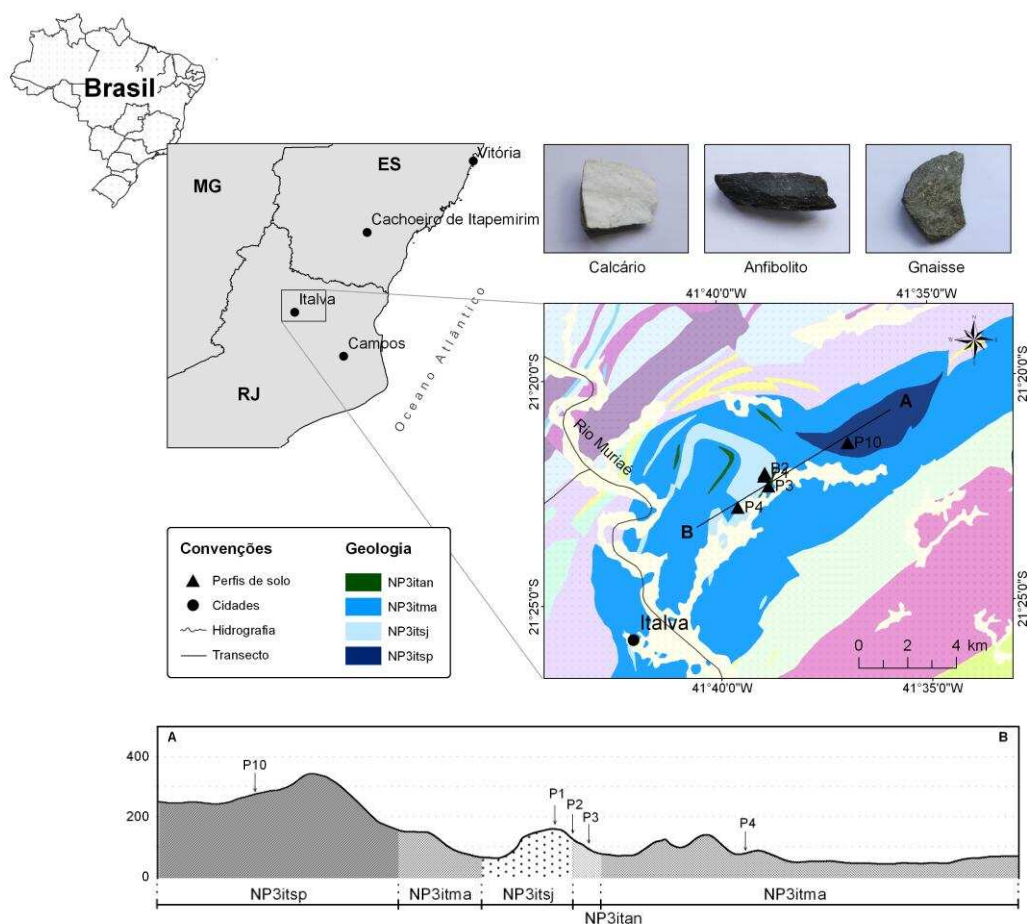


Figura 2.1. Localização dos pontos de descrição e coleta dos solos, sobre as principais unidades litológicas do Domínio itava. NP3itan - Anfibolito; NP3itma - Unidade Macuco; NP3itsj - Unidade São Joaquim; NP3itsp - Unidade Serra da Prata.

mármore calcítico a dolomítico ricos em grafita e rochas metaultramáficas; Unidade São Joaquim (NP3itsj) - mármore calcítico a dolomítico ricos em grafita; Anfibolito (NP3itan) - Intercalações de anfibolitos finos, localmente com complexos sillimanita-biotita gnaiss; conforme apresentado na Figura 2.1.

2.3. Coleta e preparo das amostras

Foram descritos e coletados 5 perfis de solo (Figura 2.2), sendo: P1, P2 e P4 sobre calcário; P3 sobre anfibolito; e P10 sobre gnaiss. A descrição morfológica foi realizada conforme Santos et al. (2013). Os solos foram inicialmente classificados como Argissolos Vermelhos (PV) e Cambissolos Háplicos (CX), segundo Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 2013). Os dados gerais de cada perfil de solo estão apresentados na tabela 2.1.

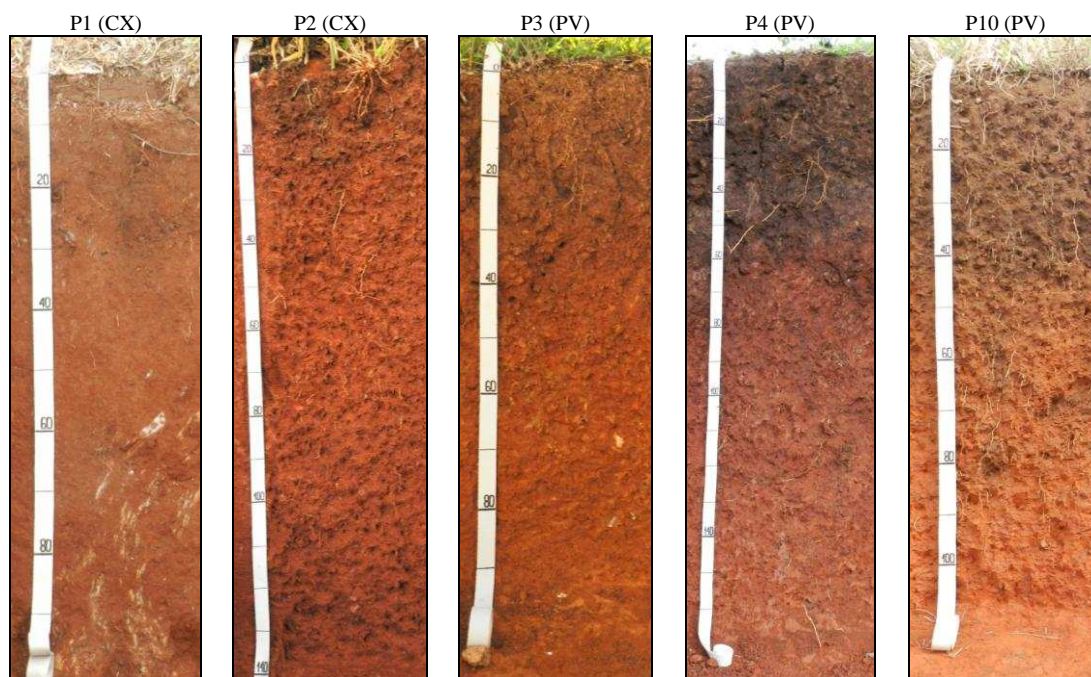


Figura 2.2. Perfis de solo coletados: P1 - Cambissolo sob calcário (CX), P2 - Cambissolo sob calcário (CX), P3 - Argissolo sob anfibolito (PV), P4 - Argissolo sob calcário, e P10 - Argissolo sob gnaíse.

As amostras de solos foram secas, peneiradas a 2 mm para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA), conforme Embrapa (2011), e submetidas às análises físicas, químicas e mineralógicas. Amostras indeformadas de dimensões 10 x 10 x 15 cm foram coletadas para análise micromorfológica, nos horizontes A e B dos perfis de solo P1, P3 e P10. Amostras do material de origem dos solos (calcário, anfibolito, gnaíse), conforme apresentado na figura 2.1, foram coletadas localmente e submetidas à análise química total para determinação da composição elementar.

Tabela 2.1. Descrição geral dos perfis de solo

Perfil	Classe ^a	Coordenadas (Lat/Long)	Elevação (m) ^b	Declive (%)	Posição na encosta	Material de origem	Uso do solo
P1	CX	21° 22' 07'' S 41° 38' 54'' W	176	41	Terço superior	Calcário (NP3itsj)	Pastagem (Brachiaria sp.)
P2	CX	21° 22' 11'' S 41° 38' 55'' W	102	46	Terço médio	Calcário (NP3itsj)	Pastagem (Saccharum spp.)
P3	PV	21° 22' 24'' S 41° 38' 49'' W	83	23	Terço inferior	Anfibolito (NP3itan)	Pastagem (Brachiaria sp.)
P4	PV	21° 22' 52'' S 41° 39' 33'' W	72	19	Terço inferior	Calcário (NP3itma)	Pastagem (Brachiaria sp.)
P10	PV	21° 21' 28'' S 41° 36' 55'' W	253	20	Terço inferior	Gnaíse (NP3itsp)	Pastagem (Brachiaria sp.)

^a Sistema brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 2013): CX - Cambissolo Háptico, PV - Argissolo Vermelho; ^b metros acima do nível do mar.

2.4. Análises físicas e químicas de rotina

As análises físicas consistiram de: composição granulométrica, argila dispersa em água (ADA), grau de flocculação (GF) e densidade de partículas (Dp), conforme Embrapa (2011). A argila fina foi separada da argila grossa, por centrifugações sucessivas a 3000 rpm, de uma solução contendo argila total dispersa, conforme descrito em Jackson (1969) (Anexo 5). A área superficial específica da fração argila ($< 2 \mu\text{m}$) foi determinada em amostras, tratadas com NaClO conforme Anderson (1963), pelos métodos de adsorção do vapor d'água (Quirk, 1955) e de adsorção do N_2 gasoso (Brunauer, Emmett & Teller, 1938). Foram ainda determinadas as curvas de retenção de água em amostras deformadas dos solos derivados de calcário (P1), anfíbolito (P3) e gnaisses (P10), pela câmara de Richards, nas pressões de 0, 6, 33, 100, 300 e 1500 KPa. Nas análises químicas, foram determinados o pH em água e o pH em KCl 1 mol L^{-1} na relação solo:solução 1:2,5; Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} trocáveis - extraídos com KCl e quantificados por espectrofotometria de absorção atômica (AAS); Na^+ , K^+ e P disponível - extraídos por Mehlich-1 ($\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$), sendo Na^+ e K^+ quantificados por fotometria de chama, e o P disponível determinado por colorimetria; acidez potencial (H + Al) - extraída com acetato de cálcio a pH 7,0 e quantificada por titulometria.

A partir desses dados, calculou-se: o ΔpH ; o ponto de carga zero (PCZ) conforme (Keng & Uehara, 1974); a capacidade de troca de cátions efetiva (t); a capacidade de troca de cátions a pH 7,0 (CTC); a capacidade de troca de cátions corrigida para o teor de argila (CTCr); a saturação por bases (V), por alumínio (m) e por sódio (PST). O fósforo remanescente (P_{rem}) foi determinado de acordo com Alvarez et al. (2000). Os teores de carbono orgânico total (COT) foram determinados por oxidação via úmida, utilizando-se solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em meio ácido, com aquecimento externo (Yeomans & Bremner, 1988).

2.5. Ataque sulfúrico da terra fina

O ataque sulfúrico para a determinação dos óxidos de Si, Al, Fe, Mn e P foi realizado por meio de fervura da TFSA com solução de H_2SO_4 na relação solo:solução 1:1 (v/v). No extrato filtrado, Fe, Al, Ti, Mn e P foram determinados por espectroscopia de emissão de plasma e expressos na forma de Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , MnO e P_2O_5 . No resíduo do ataque sulfúrico, o Si foi extraído com solução de NaOH, determinado por espectrofotometria de absorção atômica (AAS), e expresso na forma de SiO_2 . A partir desses resultados, foram calculadas as relações moleculares Ki, Kr e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, conforme Embrapa (2011).

2.6. Extrações seletivas na fração argila

As extrações seletivas de Fe, Al, Si e Mn na fração argila foram realizadas com soluções de: ditionito-citrato-bicarbonato $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ (Mehra & Jackson, 1960); oxalato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 3,0 (McKeague & Day, 1966); e pirofosfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 10 (McKeague, 1967). Os teores de Fe, Al, Si e Mn contidos nos extratos filtrados resultantes de uma única extração com cada solução, foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica (AAS). Os resultados representam a média de triplicatas expressa na forma de óxidos.

2.7. Composição elementar da terra fina e dos materiais de origem

A composição elementar da TFSA e dos materiais de origem foram determinadas em amostras moídas a $74 \mu\text{m}$ (200 mesh), e submetidas à fervura com soluções de HCl-HNO₃-HF em temperatura controlada, conforme descrito em Pansu e Gautheyrou (2006). Os elementos maiores e traços foram determinados no extrato filtrado por espectroscopia de emissão ótica com plasma de acoplamento indutivo (ICP OES). A composição elementar das amostras também foi determinada por espectrometria de fluorescência de raios-X com sonda de energia dispersiva acoplada (μFRX). Uma amostra de solo de referência (San Joaquin Soil - SRM 2709) foi utilizada para avaliação dos resultados da análise. Os resultados representam a média de triplicatas expressa na forma de óxidos para os elementos maiores, e na forma elementar para os elementos traços.

2.8. Composição mineralógica da terra fina

Os minerais presentes na TFSA foram identificados por difração de raios-X (DRX) com radiação $\text{CoK}\alpha$ no intervalo entre 4 e $50^\circ 2\theta$ a $0,02^\circ 2\theta \text{ s}^{-1}$, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, após tratamento com NaClO conforme Anderson (1963). A fração areia foi montada em lamina escavada pelo método do pó. As frações silte e argila foram montadas em laminas de vidro por esfregação. A identificação dos minerais foi realizada de acordo com a reflexão dos planos atômicos (Moore & Reynolds Jr., 1989), com distância basal $d(\text{hkl})$ representada em nanômetros (nm).

2.9. Micromorfologia dos solos

Para confecção das lâminas delgadas de 0,2 x 3 x 5 cm (espessura x largura x comprimento), amostras indeformadas foram secas e impregnadas com resina poliéster conforme descrito em Filizola & Gomes (2004). A laminação foi feita seguindo os procedimentos descritos em Murphy (1986). As lâminas foram analisadas em microscópio óptico Olympus com câmera fotográfica acoplada, através de lupa binocular sob luz normal. As descrições foram realizadas de acordo com Stoops et al. (2003), usando as terminologias propostas por Bullock et al (1985) e Brewer (1976). A análise descritiva compreendeu as seguintes etapas: (a) identificação da microestrutura e do sistema poroso; (b) identificação do fundo matricial, micromassa e constituintes orgânicos; e (c) identificação das feições pedológicas. A sequência descrita foi repetida para cada lâmina analisada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Atributos morfológicos

Os dados da descrição morfológica dos solos coletados estão sumarizados na tabela 2.2. Estes são solos minerais, bem drenados, moderadamente rasos, variando entre 1 e 2 m de profundidade, de cores avermelhadas, com matizes 2,5 YR e 10 R, valor 2,5 a 5 e croma 2 a 8, e não magnéticos. Apresentam sequência de horizontes A-Bi-C e, ou, A-Bt-C com transição clara e plana. Em geral, são solos de textura média a argilosa, estrutura moderada a forte, com blocos angulares e sub-angulares bem desenvolvidos podendo chegar à prismática, por vezes com cerosidade moderada, duros quando secos, firmes quando úmidos e muito plásticos e muito pegajosos quando molhado (Tabela 2.2).

Os horizontes superficiais (Ap) apresentam espessura entre 18 e 57 cm, coloração bruno avermelhado escuro, com valor e croma menores que 3, seguido por um horizonte sub-superficial vermelho, de textura argilo-arenosa a muito argilosa. Os solos com maior gradiente textural estão localizados no terço inferior das encostas (P3, P4, P10). Nestes perfis também foi observado cerosidade moderada, atendendo o requisito para a classificação do horizonte Bt, conforme Embrapa (2013). Os solos que ocupam o terço superior das encostas (P1, P2) apresentam menor grau de desenvolvimento da estrutura e gradiente textural pequeno. O horizonte C, identificado nos perfis P1 e P2, é constituído por uma zona de transição entre o horizonte Bi e a rocha fresca, cuja presença de pequenos fragmentos do material de origem pôde ser observada como pontuações distribuídas na matriz do solo.

Em relação à umidade, a cor não apresentou variação no matiz, e no máximo duas unidades no valor e croma, entre o solo seco e o solo úmido (Tabela 2.1). Solos vermelhos e rasos derivados de calcários na região noroeste do RJ foram inicialmente descritos e classificados por Barros et al. (1958) como Mediterrânicos Vermelho Amarelos, devido a existência de estação seca acentuada. Os mesmos autores relataram uma peculiar variação na coloração do solo (matiz e croma) quando pulverizados.

Tabela 2.2. Atributos morfológicos dos solos coletados.

Hor	Prof. (cm)	Cor		Classe ^{1/} Textural	Estrutura ^{2/}	Cerosidade ^{3/}	Consistência ^{4/}
		Úmido	Seco				
P1 - Cambissolo Háplico Tb eutrófico típico							
Ap	0-18	2,5 YR 2,5/3	2,5 YR 3/2	Aa	2, p-m, gr	-	ma, fr, lig, lig
Bi	-48	2,5 YR 2,5/4	2,5 YR 3/4	Aa	1, p-m, bsa	-	ma, fr, pl-pj
BC	-80	2,5 YR 2,5/4	2,5 YR 3/6	Aa	1, p-m, bsa	-	ma, fr, pl-pj
C	80+	2,5 YR 2,5/4	2,5 YR 4/6	Aa	1, p, bsa	-	ma, fr, lig-lig
P2 - Cambissolo Háplico Tb eutrófico típico							
Ap	0-28	10 R 2,5/2	10 R 3/3	Aa	3, p-m, gr	-	ldr, fm lig-lig
BA	-53	10 R 3/4	10 R 3/4	Aa	2, p-m, bsa	-	ma, fm, pl-pj
Bt	-88	10 R 3/4	10 R 3/4	Arg	2, p-m, bsa	1, p	ma, fm, mpl-mpj
Bi	-115	10 R 3/4	10 R 3/5	Aa	2, m-g, bsa	-	ma, fr, pl-pj
BC	-147	10 R 3/4	10 R 3/5	Faa	2, p-m, bsa	-	ma, fr, pl-pj
C	147+	10 R 3/4	10 R 3/5	Faa	1, p-m, bsa	-	ma, mfr, lig-lig
P3 - Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico							
Ap	0-29	2,5 YR 2,5/2	2,5 YR 3/2	Arg	3, p-m, gr	-	ldr, fm, lig-lig
Bt	-53	2,5 YR 3/4	2,5 YR 3/4	Ma	3, p-m, bsa	2, p	dr, mfm, pl-pj
BC	53+	2,5 YR 4/6	2,5 YR 4/4	Ma	3, p-m, bsa	-	mdr, mfm, mpl-mpj
P4 - Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico							
Ap	0-57	10 R 2,5/2	10 R 2,5/2	Arg	2, p-m, gr	-	ldr, fm, lig-lig
Bt1	-104	10 R 3/4	10 R 3/4	Ma	2, p-m, bsa	1, p	dr, mfm, mpl-mpj
Bt2	104+	10 R 3/4	10 R 3/4	Ma	2, p-m, bsa	2, c	dr, mfm, mpl-mpj
P10 - Argissolo Vermelho eutrófico abráptico							
Ap	0-12	2,5 YR 2,5/2	2,5 YR 3/2	Aa	2, p, gr	-	ma, fr, npl-npj
A2	-41	2,5 YR 3/2	2,5 YR 3/2	Faa	2, p-m, gr	-	ma, fr, npl-npj
BA	-57	2,5 YR 3/3	2,5 YR 4/4	Aa	2, p-m, bsa	-	ma, fr, lig-lig
Bt1	-83	2,5 YR 4/4	2,5 YR 4/6	Ma	2, m, bsa	1, p	dr, fm, pl-pj
Bt2	-102	2,5 YR 4/5	2,5 YR 4/8	Ma	2, m, bsa	2, c	dr, fm, mpl-mpj
Bt3	102+	2,5 YR 3/6	2,5 YR 5/8	Ma	2, p-m, bsa	2, c	dr, fm, mpl-mpj

^{1/} Faa - franco-argilo-arenosa; Aa - argilo-arenosa; Arg - argila; Ma - muito argilosa. ^{2/} Grau: 1 - fraca; 2 - moderada; 3 - forte. Classe: p - pequena; m - média; g - grande. Tipo: gr - granular; ba - blocos angulares; bsa - blocos subangulares; pr - prismática. ^{3/} Grau: 1 - fraca; 2 - moderada. Quantidade: p - pouco; c - comum. ^{4/} Seco: s - solta; ma - macia; ldr - ligeiramente dura; dr - dura; mdr - muito dura; edr - extremamente dura. Úmido: mfr - muito friável; fr - friável; fm - firme; mfm - muito firme; efm - extremamente firme. Molhado: npl-npj - não plástico e não-pegajoso; lig-lig - ligeiramente plástico e ligeiramente pegajoso; pl-pj - plástico e pegajoso; mpl-mpj - muito plástico e muito pegajoso. ^{5/} Estrutura conjugada (ver descrição morfológica em anexo)

3.2. Atributos físicos

Os resultados das análises físicas estão apresentados na Tabela 2.3. A composição granulométrica é dominada pelas frações areia e argila, com teores variando de 120 a 650 g kg⁻¹ de areia e de 280 a 750 g kg⁻¹ de argila. A relação AG/AF indica o predomínio da fração areia grossa sobre a areia fina. Já a relação ag/af indica predomínio da fração argila fina sobre a argila grossa, representando aproximadamente 70 e 30 % da argila total, respectivamente, seguindo a mesma tendência dos resultados encontrados por Correa et al., (2008). Os teores de silte foram sempre inferiores a 140 g kg⁻¹, e a relação silte/argila menor que 0,3, indicando solos com desenvolvimento intermediário a avançado.

O gradiente textural entre os horizontes B/A dos Argissolos (P3, P4, P10) variou de 1,16 a 1,95. De acordo com o sistema americano de classificação de solos - Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 2014) a iluviação de argila no horizonte sub-superficial pode ser

Tabela 2.3. Composição granulométrica, relações texturais, argila dispersa em água (ADA), e densidade de partículas (Dp), dos solos.

Hor.	Composição Granulométrica						Relações Texturais				ADA --- % ---	GF ---	Dp kg dm ⁻³
	AG	AF	S	at	ag	af	AG/ AF	S/ at	af/ at	ag/ af			
P1 - Cambissolo Háplico Tb eutrófico típico													
Ap	370	140	90	400	124	276	2,64	0,23	0,69	0,45	7	83	2,67
Bi	340	150	90	420	134	286	2,27	0,21	0,68	0,47	10	76	2,65
BC	340	150	70	440	145	295	2,27	0,16	0,67	0,49	8	82	2,69
C	430	160	60	350	120	230	2,69	0,17	0,66	0,52	6	83	2,70
P2 - Cambissolo Háplico Tb eutrófico típico													
Ap	400	110	70	420	131	289	3,64	0,17	0,69	0,46	9	79	2,63
BA	410	110	50	430	128	302	3,73	0,12	0,70	0,42	7	84	2,64
Bt	200	90	110	600	193	407	2,22	0,18	0,68	0,48	13	78	2,59
Bi	440	90	60	410	124	286	4,89	0,15	0,70	0,43	10	76	2,67
BC	580	70	30	320	92	228	8,29	0,09	0,71	0,40	4	88	2,72
C	550	80	90	280	86	194	6,88	0,32	0,69	0,44	5	82	2,73
P3 - Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico													
Ap	220	150	90	540	160	380	1,47	0,17	0,70	0,42	12	78	2,63
Bt	130	70	70	730	222	508	1,86	0,10	0,70	0,44	13	82	2,55
BC	100	30	140	730	224	506	3,33	0,19	0,69	0,44	0	100	2,55
P4 - Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico													
Ap	200	140	70	590	135	455	1,43	0,12	0,77	0,30	11	81	2,59
Bt1	160	100	70	670	164	506	1,60	0,10	0,76	0,32	8	88	2,57
Bt2	120	100	80	700	202	498	1,20	0,11	0,71	0,41	8	89	2,59
P10 - Argissolo Vermelho eutrófico abruptico													
Ap	320	190	120	370	140	230	1,68	0,32	0,62	0,61	1	97	2,66
A2	460	160	50	330	151	179	2,88	0,15	0,54	0,84	1	97	2,68
BA	360	160	70	410	150	260	2,25	0,17	0,63	0,58	11	73	2,64
Bt1	170	70	40	720	243	477	2,43	0,06	0,66	0,51	11	85	2,60
Bt2	160	60	30	750	268	482	2,67	0,04	0,64	0,56	1	99	2,60
Bt3	160	60	60	720	292	428	2,67	0,08	0,59	0,68	1	99	2,59

AG - Areia grossa (2 - 0,2 mm); AF - Areia fina (0,2 - 0,053 mm); S - Silte (53 - 2 µm); at - Argila total (< 2 µm); ag - Argila grossa (2 - 0,2 µm); Af - Argila fina (< 0,2 µm); ADA - Argila dispersa em água; GF - Grau de floculação; Dp - Densidade de partículas; SE_{arg} - Superfície específica da fração argila natural pelos métodos: vapor d'água (H₂O) e BET (N₂).

identificada por um gradiente maior que 1,2 da relação argila fina/argila total (af/at) entre horizontes B/A, gradiente este não observado nos solos em estudo. A argila dispersa em água (ADA) apresentou valores inferiores a 130 g kg⁻¹, resultado do elevado grau de floculação (GF > 81 %) presente nestes solos (Tabela 2.3) que dificulta o processo de argiluviação. A densidade de partículas apresentou valor médio de 2,63 kg dm⁻³ com variação de 2,55 a 2,73 kg dm⁻³, sugerindo um predomínio de aluminossilicatos na TFSA.

3.3. Atributos químicos

3.3.1. Análises químicas de rotina

Os resultados das análises químicas de rotina dos solos derivados de rochas do Domínio Italva, encontram-se apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Características químicas do complexo sortivo, carbono orgânico total, fósforo remanescente e equivalente de carbonato de cálcio, dos solos.

Hor.	pH		Δ pH	PCZ	P_{disp} mg dm ⁻³	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	CTC	CTCr	V	m	PST	COT dag kg ⁻¹	P _{rem} mg L ⁻¹	CaCO ₃ g kg ⁻¹
	H ₂ O	KCl																	
P1 - Cambissolo Háptico Tb eutrófico típico																			
Ap	6,56	5,57	-0,99	4,58	7,0	0,09	0,02	7,96	1,86	0,0	2,4	12,33	30,8	80,5	0,0	0,1	2,55	28,7	nd
Bi	6,77	5,94	-0,83	5,11	3,7	0,03	0,01	5,96	0,67	0,0	1,4	8,07	19,2	82,7	0,0	0,2	1,60	21,2	nd
BC	7,23	6,22	-1,01	5,21	3,6	0,02	0,01	6,33	0,46	0,0	1,0	7,82	17,8	87,2	0,0	0,2	0,88	15,3	nd
C	7,12	6,08	-1,04	5,04	4,5	0,02	0,01	5,64	0,45	0,0	0,6	6,72	19,2	91,1	0,0	0,2	0,29	15,4	nd
P2 - Cambissolo Háptico Tb eutrófico típico																			
Ap	7,29	6,45	-0,84	5,61	6,7	0,13	0,03	8,83	3,11	0,0	1,0	13,09	31,2	92,4	0,0	0,2	2,19	28,2	nd
BA	6,96	5,80	-1,16	4,64	4,1	0,09	0,01	7,49	1,17	0,0	1,4	10,16	23,6	86,2	0,0	0,1	1,17	26,0	nd
Bt	7,05	5,83	-1,22	4,61	4,7	0,04	0,01	7,75	1,05	0,0	1,3	10,15	16,9	87,2	0,0	0,1	0,66	21,4	nd
Bi	7,08	5,87	-1,21	4,66	6,6	0,03	0,01	6,31	1,49	0,0	1,3	9,14	22,3	85,8	0,0	0,1	0,51	19,8	nd
BC	7,10	5,97	-1,13	4,84	6,0	0,03	0,01	6,38	1,82	0,0	1,0	9,24	28,9	89,2	0,0	0,1	0,37	21,6	nd
C	7,51	6,01	-1,50	4,51	6,3	0,04	0,01	5,41	1,80	0,0	0,6	7,86	28,1	92,4	0,0	0,2	0,29	25,3	nd
P3 - Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico																			
Ap	6,39	5,14	-1,25	3,89	4,2	0,11	0,01	6,22	3,13	0,0	3,4	12,87	23,8	73,6	0,0	0,1	2,33	24,2	nd
Bt	6,66	5,64	-1,02	4,62	4,8	0,02	0,01	4,27	2,74	0,0	2,1	9,14	12,5	77,0	0,0	0,2	1,02	9,9	nd
BC	6,09	4,58	-1,51	3,07	5,0	0,01	0,21	1,82	2,56	0,0	2,1	6,70	9,2	68,7	0,0	3,1	0,58	7,7	nd
P4 - Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico																			
Ap	6,97	5,78	-1,19	4,59	4,8	0,06	0,02	7,76	2,89	0,0	2,3	13,03	22,1	82,4	0,0	0,2	1,82	19,0	nd
Bt1	7,44	6,30	-1,14	5,16	4,3	0,01	0,01	5,61	2,79	0,0	0,8	9,22	13,8	91,3	0,0	0,1	1,02	10,0	nd
Bt2	7,32	6,29	-1,03	5,26	4,9	0,02	0,03	4,86	4,11	0,0	0,8	9,81	14,0	91,8	0,0	0,3	0,66	9,0	nd
P10 - Argissolo Vermelho eutrófico abruptico																			
Ap	6,23	5,33	-0,90	4,43	4,7	0,21	0,13	3,33	2,97	0,0	5,0	11,64	31,5	57,1	0,0	1,1	3,86	27,1	nd
A2	6,01	4,74	-1,27	3,47	3,8	0,04	0,05	2,70	1,20	0,0	5,0	9,00	27,3	44,4	0,0	0,6	1,60	24,9	nd
BA	6,03	4,82	-1,21	3,61	3,3	0,02	0,02	2,27	1,24	0,0	3,4	6,95	16,9	51,1	0,0	0,3	0,95	27,2	nd
Bt1	6,31	5,10	-1,21	3,89	3,3	0,02	0,01	1,82	1,95	0,0	2,9	6,70	9,3	56,7	0,0	0,2	0,95	10,1	nd
Bt2	6,06	5,40	-0,66	4,74	3,8	0,01	0,01	0,56	2,20	0,0	1,8	4,57	6,1	60,6	0,0	0,1	0,58	4,6	nd
Bt3	6,37	5,27	-1,10	4,17	3,6	0,01	0,02	0,26	2,65	0,0	2,3	5,23	7,3	56,1	0,0	0,3	0,15	4,4	nd

pH - 1:2,5 (v/v); Δ pH = pH_{KCl} - pH_{H2O}; PCZ - Ponto de carga zero; P_{disp} - Fósforo disponível; H+Al - Acidez potencial; SB - Soma de bases; t - Capacidade de troca de cátions efetiva; CTC - Capacidade de troca de cátions a pH 7,0; CTCr - Capacidade de troca de cátions corrigida para o teor de argila; V - Saturação por bases; m - Saturação por alumínio; PST - Porcentagem de saturação por sódio; COT - Carbono orgânico total; P_{rem} - Fósforo remanescente; CaCO₃ - Equivalente de carbonato de cálcio.

Os resultados, de uma maneira geral, indicam tratar-se de solos não carbonáticos, com reação levemente ácida a neutra e predomínio de cargas negativas na superfície dos colóides, eutróficos, com atividade da argila variando de moderadamente baixa a moderadamente alta, e teores de carbono inferiores a 4 %, conforme os critérios definidos em Embrapa (2013).

A CTC variou entre 4,6 e 13,1 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$, cujos valores foram maiores nos horizontes superficiais e menores nos sub superficiais (Tabela 2.4). Esta tendência decrescente dos valores da CTC, também foi observada para os teores de COT e de P_{rem} , uma vez que o carbono orgânico acumulado na superfície contribuíu significativamente para o aumento das cargas negativas do solo (van Ranst et al., 1998), assim como os óxidos de ferro acumulados em sub superfície (sugeridos pela cor da fração argila e pelo valor do P_{rem}) contribuem para a redução das cargas negativas do solo (Cornell & Schwertmann, 2003). A CTC da fração argila (CTCr) apresentou correlação significativa positiva com o P_{rem} ($r = 0,90$; $p\text{-value} < 0,01$), assim como o $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ apresenta correlação significativa positiva com a taxa de avermelhamento da fração argila ($r = 0,91$; $p\text{-value} < 0,01$).

A CTC média encontrada para os solos derivados de calcário (P1, P2, P4) e de anfíbolito, de $9,74 \pm 2,0$ e $9,57 \pm 3,1 \text{ cmol}_c \text{dm}^{-3}$ respectivamente, foi superior a média de $7,35 \pm 2,6 \text{ cmol}_c \text{dm}^{-3}$ encontrada no solo derivado de gnaiss (P10). Nos solos derivados de calcário 83 $\pm 4,1$ % da CTC é ocupada pelos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , reduzindo para 72 $\pm 5,7$ % no solo derivado de anfíbolito (P3), e para 53 $\pm 5,8$ % no solo derivado de gnaiss. A média da relação Ca/Mg, de $5,59 \pm 4,0$ nos solos derivados de calcário, é elevada devido à natureza calcítica do calcário das unidades São Joaquim (NP3itsj) e da unidade Macuco (N3itma), de acordo com Duarte et al. (2012), quando comparada com as médias de $1,42 \pm 0,6$ e $1,08 \pm 0,8$ dos solos derivados de anfíbolito e gnaiss, respectivamente. Em decorrência disto, os solos derivados de anfíbolito (P3) e gnaiss (P10) apresentaram maior acidez potencial (H+Al), variando entre $2,53 \pm 0,8$ e $3,40 \pm 1,4 \text{ cmol}_c \text{dm}^{-3}$, respectivamente, em relação aos solos derivados de calcário (P1, P2, P4) com $1,22 \pm 0,6 \text{ cmol}_c \text{dm}^{-3}$. Apesar de coletados sobre calcário, não foi detectado a presença de carbonato de cálcio (CaCO_3) nos solos estudados (Tabela 2.4).

A saturação por bases (V) média dos solos derivados de calcário foi de 88 $\pm 4,1$ %, de 73 $\pm 4,2$ % nos derivados de anfíbolito e de 54 $\pm 5,7$ % nos derivados de gnaiss (Tabela 2.4). Com exceção do P10, todos os outros solos coletados apresentaram V acima de 65 % no horizonte A, com predomínio dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , conforme critério usado para classificação do horizonte A chernozêmico usado como diagnóstico da classe dos Chernossolos (Embrapa, 2013). Entretanto, os horizontes sub-superficiais não apresentaram predomínio de argila de atividade alta, cujos valores variaram de 6,1 a 28,9 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ de argila, sendo assim considerados intermediários para classe dos Chernossolos (Embrapa,

2013), conforme o caráter chernossólico mencionado no 4º nível categórico dos Argissolos (Tabela 2.4).

3.3.2. Ataque sulfúrico da terra fina

Os resultados do ataque sulfúrico da terra fina seca ao ar (TFSA) estão apresentados na Tabela 2.5. O somatório dos teores de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ e MnO obtidos pelo ataque sulfúrico da TFSA apresentou correlação positiva (r=0.92) com os teores de argila, onde a relação $\Sigma_{AS}/\text{Argila}$ variou entre 0,55 e 1,02, com grande homogeneidade dos resultados em profundidade. As principais diferenças de valores entre os materiais de origem foram observadas nos teores de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e TiO₂. Os teores de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ foram maiores no solo derivado de anfibólito (P3), com médias de 205 ± 47,5 g kg⁻¹ para o SiO₂, 185 ± 33,7 g kg⁻¹ para o Al₂O₃ e 79 ± 19,3 g kg⁻¹ para o Fe₂O₃ (Tabela 2.5). Resultados semelhantes foram obtidos por Silva et al. (2013) e Pereira et al. (2013), em solos derivados de rochas calcárias no Mato Grosso do Sul.

Tabela 2.5. Resultados do ataque sulfúrico na TFSA.

Hor.	Ataque Sulfúrico							$\Sigma_{AS}/^{2/}$ Arg.	Índice de Intemperismo		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	$\Sigma_{AS}^{1/}$		Ki ^{3/}	Kr ^{4/}	$\frac{Al_2O_3/^{5/}}{Fe_2O_3}$
g kg ⁻¹											
P1 - Cambissolo Háptico Tb eutrófico típico											
Ap	119	110	51	6,2	1,06	0,8	288	0,72	1,84	1,42	3,39
Bi	138	129	58	6,8	1,12	0,5	333	0,79	1,82	1,41	3,49
BC	134	127	62	6,7	1,38	0,3	331	0,75	1,79	1,37	3,22
C	123	114	62	6,6	0,67	0,3	307	0,88	1,83	1,36	2,89
P2 - Cambissolo Háptico Tb eutrófico típico											
Ap	112	104	56	6,9	1,37	0,9	281	0,67	1,83	1,36	2,92
BA	125	119	60	7,5	1,52	0,7	314	0,73	1,79	1,35	3,11
Bt	134	121	63	7,4	1,33	0,6	327	0,55	1,88	1,41	3,02
Bi	136	122	64	7,0	1,15	0,5	331	0,81	1,90	1,42	2,99
BC	136	119	63	6,6	1,16	0,5	326	1,02	1,94	1,45	2,97
C	115	95	53	5,4	1,59	0,5	270	0,97	2,06	1,52	2,81
P3 - Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico											
Ap	158	146	57	9,1	1,15	0,6	372	0,69	1,84	1,47	4,02
Bt	203	200	85	10,1	0,49	0,5	499	0,68	1,73	1,36	3,69
BC	253	208	94	8,4	0,11	0,4	564	0,77	2,07	1,60	3,47
P4 - Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico											
Ap	156	145	62	8,1	0,36	0,4	372	0,63	1,83	1,44	3,67
Bt1	194	189	79	8,3	0,18	0,2	471	0,70	1,74	1,38	3,76
Bt2	222	207	73	7,1	0,14	0,2	509	0,73	1,82	1,49	4,45
P10 - Argissolo Vermelho eutrófico abrupto											
Ap	96	86	33	10,3	0,57	0,8	227	0,61	1,90	1,52	4,09
A2	102	96	42	10,5	0,58	0,7	252	0,76	1,81	1,41	3,59
BA	122	121	44	11,3	0,37	0,5	299	0,73	1,71	1,39	4,32
Bt1	184	198	61	10,5	0,13	0,5	454	0,63	1,58	1,32	5,10
Bt2	222	218	65	11,1	0,09	0,5	517	0,69	1,73	1,45	5,27
Bt3	213	216	66	10,7	0,09	0,5	506	0,70	1,68	1,45	5,14

^{1/} $\Sigma_{AS} = (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{MnO} + \text{P}_2\text{O}_5)$; ^{2/} $\Sigma_{AS}/(\text{teor de argila})$; ^{3/} $Ki = (\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3) \times 1,7$; ^{4/} $Kr = [\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,6375\text{Fe}_2\text{O}_3)] \times 1,7$; ^{5/} $(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3) \times 1,57$

Todos os solos estudados apresentam teores de Fe_2O_3 inferiores a 94 g kg^{-1} de solo, estando o solo derivado de anfibolito (P3) no limiar das classes hipo e mesoférrico, com 85 g kg^{-1} no horizonte Bt. O solo derivado de gnaiss (P10) apresentou o maior valor médio de TiO_2 com $10,7 \pm 0,4 \text{ g kg}^{-1}$ seguido pelo solo derivado de anfibolito (P3), com média de $9,2 \pm 0,9 \text{ g kg}^{-1}$ e pelos solos derivados de calcário (P1, P2, P4), com médias de $6,9 \pm 0,8 \text{ g kg}^{-1}$. Os teores de MnO foram maiores nos solos derivados de calcário, com média de $1,00 \pm 0,5 \text{ g kg}^{-1}$ em relação ao solo derivado de anfibolito (P3), com $0,59 \pm 0,5 \text{ g kg}^{-1}$, e do derivado de gnaiss (P10), com $0,31 \pm 0,2 \text{ g kg}^{-1}$.

Os índices de intemperismo K_i e K_r indicam o predomínio de aluminossilicatos 1:1 na fração argila, com valores médios de $1,82 \pm 0,05$ e $1,44 \pm 0,04$, respectivamente (Tabela 2.5), devido à natureza dos materiais de origem. A elevada relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ do P10 está relacionada aos gnaisses leucocráticos da unidade Serra da Prata (NP3itsp), corroborando com Duarte et al. (2012). Os teores de argila apresentaram maior correlação com os teores de Al_2O_3 ($r=0,94$) e de SiO_2 ($r=0,91$), em relação aos teores de Fe_2O_3 ($r=0,69$) e TiO_2 ($r=0,46$), o que confirma o predomínio dos aluminossilicatos nesta fração, devido a dessilicacão parcial sugerida pelos valores do K_i (Resende & Santana, 1988). Os teores de MnO apresentam correlação positiva com o teor de areia grossa ($r=0,68$) e negativa com o teor de argila ($r=-0,68$), sugerindo que mesmo em pequenas quantidades, o MnO está concentrado nas frações maiores que $0,2 \text{ mm}$.

3.3.3. Extração seletiva de Fe, Al, Si e Mn da fração argila

Os resultados da extração seletiva de Fe, Al, Si e Mn foram expressos na forma de óxidos, conforme apresentado na Tabela 2.6. As extrações realizadas com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) apresentaram maiores resultados em relação às extrações realizadas com oxalato de amônio (Ox) e pirofosfato de sódio (Py).

Os teores médios de Fe_2O_3 extraídos com DCB (Fe_d) foram maiores nos solos derivados de calcário (P1, P2, P4) com média de $85 \pm 5,8 \text{ g kg}^{-1}$, seguido pelo solo derivado de anfibolito (P3) com média de $75 \pm 5,8 \text{ g kg}^{-1}$ e pelo derivado de gnaiss (P10) com média de $67 \pm 5,8 \text{ g kg}^{-1}$. Os teores médios de Fe_2O_3 extraídos com Ox (Fe_o) e Py (Fe_p) também foram maiores nos solos derivados de calcário, com médias de $6,45 \pm 1,8$ e $1,52 \pm 1,2 \text{ g kg}^{-1}$, respectivamente. Estes resultados indicam maior quantidade de óxidos de ferro, sejam eles cristalinos (Fe_d), amorfos (Fe_o) ou associados à matéria orgânica (Fe_p), em relação aos solos derivados de anfibolito (P3) e gnaiss (P10).

Tabela 2.6. Teores de Fe, Al, Si e Mn extraídos da fração argila por ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) e oxalato de amônio (Ox), teores de Fe e Al extraídos da fração argila por pirofosfato de sódio (Py), teores estimados de óxidos de ferro (Fe_a) e de alumínio (Al_a) mal cristalizados, e substituição isomórfica de Fe³⁺ por Al³⁺ (SI).

Hor.	DCB				Ox				Py		Relações						Amorfos		
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe _d / Fe _{as}	Fe _o / Fe _d	Fe _p / Fe _o	Al _d / Al _{as}	Al _o / Al _d	Al _p / Al _o	Fe _a	Al _a	SI
----- g kg ⁻¹ -----				----- g kg ⁻¹ -----				----- g kg ⁻¹ -----								--- g kg ⁻¹ ---			mol mol ⁻¹
P1 - Cambissolo Háptico Tb eutrófico típico																			
Ap	83,55	9,48	2,89	1,20	9,40	8,03	0,91	0,85	3,63	1,99	0,66	0,11	0,39	0,03	0,85	0,25	11,17	12,28	0,13
Bi	78,93	8,28	2,58	1,37	5,06	6,64	0,68	0,94	1,33	0,64	0,57	0,06	0,26	0,02	0,80	0,10	6,01	10,15	0,12
BC	84,51	8,35	2,78	1,52	5,67	6,30	0,67	0,97	0,98	0,37	0,60	0,07	0,17	0,02	0,75	0,06	6,75	9,63	0,10
C	82,70	7,86	2,99	1,69	5,45	5,64	0,51	1,00	0,50	0,26	0,47	0,07	0,09	0,02	0,72	0,05	6,48	8,62	0,10
P2 - Cambissolo Háptico Tb eutrófico típico																			
Ap	83,18	6,96	3,97	1,53	6,52	6,03	0,60	1,02	3,34	1,75	0,62	0,08	0,51	0,02	0,87	0,29	7,75	9,22	0,10
BA	82,20	6,15	3,66	1,50	7,45	5,92	0,47	1,00	1,55	0,83	0,59	0,09	0,21	0,02	0,96	0,14	8,86	9,06	0,10
Bt	84,66	5,69	3,80	2,01	7,26	4,91	0,26	1,28	0,86	0,38	0,81	0,09	0,12	0,02	0,86	0,08	8,63	7,50	0,08
Bi	93,02	6,02	4,02	2,10	7,87	4,94	0,41	1,24	0,69	0,31	0,60	0,08	0,09	0,02	0,82	0,06	9,35	7,55	0,08
BC	89,43	5,82	3,63	1,91	7,39	4,75	0,54	1,12	1,57	0,55	0,45	0,08	0,21	0,01	0,82	0,12	8,79	7,27	0,08
C	86,92	5,85	3,62	3,09	8,40	4,40	0,80	1,92	0,88	0,37	0,46	0,10	0,10	0,01	0,75	0,09	9,99	6,73	0,07
P3 - Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico																			
Ap	74,84	10,53	2,89	1,08	6,53	5,62	0,24	0,80	2,45	0,90	0,71	0,09	0,38	0,02	0,53	0,16	7,76	8,60	0,11
Bt	74,34	11,42	2,22	0,46	3,88	5,11	0,47	0,30	0,58	0,24	0,64	0,05	0,15	0,02	0,45	0,05	4,61	7,81	0,10
BC	75,27	12,62	2,15	0,12	2,48	4,89	0,50	0,03	0,35	0,17	0,58	0,03	0,14	0,02	0,39	0,04	2,94	7,48	0,09
P4 - Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico																			
Ap	99,96	11,54	2,70	0,41	6,52	6,03	0,39	0,18	3,61	2,18	0,95	0,07	0,55	0,02	0,52	0,36	7,76	9,22	0,09
Bt1	81,32	8,98	2,37	0,23	4,23	5,21	0,36	0,05	0,57	0,30	0,69	0,05	0,14	0,02	0,58	0,06	5,03	7,96	0,09
Bt2	79,97	9,15	2,67	0,21	2,67	4,62	0,61	0,02	0,28	0,18	0,77	0,03	0,10	0,02	0,51	0,04	3,18	7,07	0,08
P10 - Argissolo Vermelho eutrófico abruptico																			
Ap	63,91	12,20	2,43	0,37	9,30	8,11	0,61	0,25	3,92	0,90	0,72	0,15	0,42	0,03	0,66	0,11	11,06	12,40	0,17
A2	56,77	9,98	2,10	0,88	7,43	8,34	2,05	0,64	0,77	0,23	0,45	0,13	0,10	0,03	0,84	0,03	8,84	12,76	0,19
BA	74,46	14,70	1,90	0,29	6,07	8,27	0,66	0,17	0,74	0,35	0,69	0,08	0,12	0,03	0,56	0,04	7,22	12,64	0,15
Bt1	74,15	15,48	1,68	0,13	3,86	7,85	1,25	0,04	0,29	0,20	0,88	0,05	0,08	0,03	0,51	0,03	4,59	12,01	0,14
Bt2	70,01	13,68	1,98	0,10	4,14	6,10	1,03	0,01	0,27	0,16	0,81	0,06	0,06	0,02	0,45	0,03	4,93	9,33	0,12
Bt3	65,18	11,52	1,99	0,11	3,65	6,38	1,37	0,01	0,19	0,13	0,71	0,06	0,05	0,02	0,55	0,02	4,34	9,76	0,13

Fe_{as} - Fe extraído por ácido sulfúrico e corrigido para o teor de argila; Fe_d - Fe extraído por ditionito-citrato-bicarbonato; Fe_o - Fe extraído por oxalato de amônio; Fe_p - Fe extraído por pirofosfato de sódio; Fe_a - Teor de óxidos de ferro mal cristalizados, calculado segundo Parfitt & Childs (1988); Al_a - Teor de óxidos de alumínio mal cristalizados, calculado segundo Fontes & Weed (1996); SI - Substituição isomórfica de Fe³⁺ por Al³⁺, calculada segundo Cornell & Schwertmann (1996).

Em média, o Fe_d representou $0,66 \pm 0,05$ do Fe_2O_3 extraído pelo ácido sulfúrico (Fe_{as}), com resultados muito semelhantes entre os materiais de origem. A média da relação Fe_o/Fe_d foi de $0,07 \pm 0,00$, e evidencia o grande predomínio das formas cristalinas do Fe_2O_3 sobre as formas amorfas, como também observado por Paiva (2010). O pedoambiente em Italva no qual estes solos se encontram, caracterizado por um relevo movimentado e pronunciada estação seca, favorece a formação de solos vermelhos bem drenados e com predomínio das formas cristalinas de Fe_2O_3 . Segundo Kämpf & Curi (2000), os processos de colorimento do solo por óxidos de ferro, estão relacionados com a relação goethita/hematita, regulada pela umidade e teor de matéria orgânica do solo. Fontes & Carvalho (2005) reportaram relação direta entre o valor Munsell e o teor de matéria orgânica em solos mais goetíticos, sem menção aos valores de pH do solo.

No presente trabalho, os solos mais avermelhados são derivados de calcário e apresentam pH_{H_2O} entre 6,5 e 7,5, sugerindo um caráter mais hematítico dos óxidos de ferro presentes nos perfis P1, P2 e P4. Ao observarmos a substituição isomórfica do Fe^{3+} pelo Al^{3+} (SI), essa afirmação torna-se ainda mais pertinente, cujos valores médios foram de $0,09 \pm 0,02 \text{ mol mol}^{-1}$ nos solos derivados de calcário, aumentando para $0,10 \pm 0,01$ e $0,15 \pm 0,02 \text{ mol mol}^{-1}$ nos solos derivados de anfíbolito e gnaiss, respectivamente (Tabela 2.6). Essa afirmação é baseada nos valores apresentados em literatura, uma vez que a SI em hematitas varia entre 0,04 e 0,17 mol mol^{-1} e em goethitas entre 0,15 e 0,36 mol mol^{-1} (Kämpf et al., 1988), embora goethitas com SI menor 0,15 mol mol^{-1} possa ocorrer em solos ligeiramente ácidos e eutróficos (Fitzpatrick & Schwertmann, 1982).

O Fe_o apresentou correlação significativa negativa com o teor de argila ($r = -0,79$; $p\text{-value} < 0,01$), e a relação Fe_p/Fe_o revelou o predomínio de formas amorfas de Fe_2O_3 sobre as formas associadas à matéria orgânica (Tabela 2.6), uma vez que o Fe_p possui correlação significativa positiva com o teor carbono orgânico total (COT) no solo ($r = 0,85$; $p\text{-value} < 0,01$). Em geral, observa-se maiores valores da relação Fe_p/Fe_o e dos teores de Fe_o e de Fe_a , no horizonte A em relação ao horizonte B, evidenciando o efeito da associação entre óxidos de ferro de baixa cristalinidade e a matéria orgânica do solo, como descrito por Mikutta et al. (2006).

Os teores de Al_2O_3 extraídos com DCB (Al_d) e com Ox (Al_o) foram maiores nos solos derivados de gnaiss, com médias de $12,9 \pm 2,1$ e $7,5 \pm 1,0 \text{ g kg}^{-1}$, respectivamente, enquanto os teores de Al_2O_3 extraído com Py (Alp) foram maiores nos solos derivados de calcário, com média de $0,78 \pm 0,7 \text{ g kg}^{-1}$ (Tabela 2.6). Os teores de óxidos de alumínio mal cristalizados (Al_a) foram ligeiramente superiores aos de óxidos de ferro mal cristalizados (Fe_a), com médias de $9,36 \pm 1,2$ e $6,54 \pm 2,4 \text{ g kg}^{-1}$, respectivamente (Tabela 2.6).

Os teores médios de MnO_2 na fração argila, extraídos com DCB (Mn_d) e Ox (Mn_o), foram de $0,77 \pm 0,26$ e $0,48 \pm 0,15 \text{ g kg}^{-1}$, respectivamente, sendo os maiores valores médios observados nos solos derivados de calcário, com $1,44 \pm 0,81$ e $0,89 \pm 0,53 \text{ g kg}^{-1}$, respectivamente (Tabela 2.6). Estes resultados foram similares aos relatados por Kämpf & Azevedo (1993) e inferiores aos relatados por Carvalho Filho et al. (2011). A relação Mn_o/Mn_d média foi de $0,50 \pm 0,24$, com maiores valores em superfície decrescendo com o aumento da profundidade. A relação $\text{Mn}_d/\text{Mn}_{as}$ média foi de $0,62 \pm 0,20$, cujos valores maiores se encontram em sub superfície. Na maioria dos solos, os teores de óxidos de Mn são baixos, onde ocorrem como partículas dispersas, revestimento de agregados (mangãs), concreções ou nódulos (Kämpf et al., 2009). Estes são mais prováveis em pedoambientes onde há alternância de processos de oxi-redução, os quais afetam a mobilidade e precipitação do Mn (White & Dixon, 1996).

Os teores médios de SiO_2 na fração argila, extraídos pelo DCB (Si_d) e Ox (Si_o), foram de $2,55 \pm 0,42$ e $0,71 \pm 0,29 \text{ g kg}^{-1}$, respectivamente (Tabela 2.6). Os teores de Si_d foram maiores nos solos derivados de calcário, com média de $3,21 \pm 0,59 \text{ g kg}^{-1}$, enquanto os de Si_o foram maiores no solo derivado de gnaiss, com $1,16 \pm 0,18 \text{ g kg}^{-1}$. Em geral, os teores de Si_d e Si_o foram baixos nos solos analisados, com não mais que 2 % do total extraído pelo ácido sulfúrico. No solo derivado de gnaiss, o teor de Si_o no horizonte A2 apresentou um aumento de ± 3 vezes o observado nos horizontes sobrejacente (Ap) e subjacente (BA), seguido de novo aumento, em menor escala, nos horizontes Bt1, Bt2 e Bt3 (Tabela 2.6).

3.3.4. Composição elementar da terra fina e dos materiais de origem

Os teores dos elementos maiores e dos elementos traços, dos solos e dos materiais de origem estão apresentados nas Tabelas 2.7 e 2.8 respectivamente. O somatório dos teores dos elementos maiores corresponde a aproximadamente 99 % da composição elementar dos solos e dos materiais de origem analisados (Tabela 2.7), e apresenta coeficiente de variação dentro dos limites estabelecidos na amostra de solo de referência (SRM 2709), para todos os elementos analisados. Os resultados apresentam concordância com os valores observados em literatura, para a concentração dos elementos maiores (Lacerda et al., 2002; Coringa et al., 2014) e traços (Guilherme et al., 2005; Kabata-Pendias, 2011) em solos e rochas (Duarte et al., 2012). Os óxidos que ocorreram em maiores proporções nesses solos foram o SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , com médias de $67,4 \pm 5,8$, $20,2 \pm 5,5$ e $10,9 \pm 1,2 \text{ dag kg}^{-1}$, respectivamente, cujo o somatório corresponde a aproximadamente 98,5 % da composição inorgânica dos mesmos.

Tabela 2.7. Teores de elementos maiores dos solos e dos materiais de origem.

Hor.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Σ
----- dag kg ⁻¹ -----											
P1 - Cambissolo Háplico Tb eutrófico típico											
Ap	71,11	13,89	10,74	0,78	0,16	0,55	0,84	0,57	0,66	0,49	99,79
Bi	71,21	14,64	11,15	0,84	0,13	0,34	0,73	0,03	0,42	0,33	99,80
BC	71,14	14,68	11,17	0,83	0,12	0,29	0,75	0,15	0,37	0,31	99,81
C	71,44	14,49	10,92	0,80	0,12	0,29	0,77	0,31	0,36	0,30	99,80
P2 - Cambissolo Háplico Tb eutrófico típico											
Ap	72,84	12,23	10,80	0,82	0,18	0,57	1,06	0,19	0,58	0,44	99,73
BA	70,41	14,18	11,82	0,83	0,18	0,43	1,14	0,14	0,37	0,26	99,74
Bt	71,65	13,65	10,91	0,79	0,16	0,35	1,22	0,45	0,31	0,25	99,73
Bi	72,01	13,67	10,75	0,75	0,15	0,31	1,15	0,38	0,27	0,30	99,75
BC	71,25	14,21	10,13	0,65	0,15	0,30	0,97	1,42	0,26	0,40	99,74
C	73,38	12,38	9,12	0,57	0,23	0,27	1,11	1,79	0,28	0,61	99,73
P3 - Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico											
Ap	61,41	20,53	11,25	1,18	0,16	0,43	1,54	1,61	1,17	0,43	99,72
Bt	54,21	26,75	14,40	1,30	0,07	0,41	0,98	0,84	0,54	0,30	99,79
BC	48,83	31,42	15,94	1,32	0,02	0,42	0,77	0,64	0,20	0,26	99,83
P4 - Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico											
Ap	65,22	18,47	12,04	1,00	0,05	0,27	0,55	0,49	0,63	1,13	99,85
Bt1	58,93	23,77	13,78	1,10	0,03	0,24	0,38	0,25	0,39	1,00	99,85
Bt2	56,94	26,47	12,65	0,89	0,03	0,17	0,55	0,25	0,47	1,43	99,84
P10 - Argissolo Vermelho eutrófico abrupto											
Ap	69,90	15,92	7,56	1,13	0,07	0,40	1,84	1,71	0,96	0,22	99,72
A2	69,05	17,40	6,87	1,38	0,08	0,45	1,89	1,50	0,87	0,22	99,71
BA	74,92	14,96	5,95	1,08	0,04	0,22	1,35	0,56	0,59	0,15	99,83
Bt1	65,84	22,94	7,97	1,07	0,02	0,29	0,88	0,33	0,36	0,16	99,87
Bt2	59,52	29,81	7,65	1,38	0,01	0,38	0,62	0,18	0,12	0,14	99,83
Bt3	60,78	29,47	7,49	1,13	0,01	0,26	0,55	0,09	0,06	0,09	99,92
Material de origem											
Calcário	4,75	0,00	0,41	0,02	0,01	0,76	0,21	0,00	65,32	28,48	99,96
Anfibolito	54,73	9,22	10,42	1,63	0,11	3,25	4,26	1,93	8,54	5,16	99,26
Gnaisse	49,89	10,60	19,86	1,40	0,12	1,67	5,26	0,13	3,64	7,06	99,63
Amostra de solo de referência											
SRM 2709	70,79	13,16	6,70	0,48	0,07	0,64	2,28	1,16	2,31	2,11	99,68

$$\Sigma = (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{MnO} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO})$$

Esses elementos são provenientes dos minerais primários, aluminossilicatos e óxidos de ferro presentes nas diferentes frações granulométricas que compõem a terra fina analisada (< 2 mm). Em nenhum dos perfis foram observados valores que sugerissem descontinuidade litológica, visto que a variação dos resultados em profundidade apresentou homogeneidade, sem alterações bruscas entre um horizonte e outro, condizente com os principais processos formadores de solo. A adição de material via deposição atmosférica (ação eólica), também não foi evidente, devido à baixa variação em profundidade dos elementos de menor mobilidade como o Ti, e o Zr quando presente (Muhs et al., 2007).

A concentração média dos elementos traços decresceram na seguinte ordem: Ba (450,9 ± 268 mg kg⁻¹) > Zr (191,9 ± 84 mg kg⁻¹) > V (118,5 ± 17 mg kg⁻¹) > Cu (100,1 ± 24 mg kg⁻¹) > Cr (94,4 ± 10 mg kg⁻¹) > Zn (50,4 ± 7 mg kg⁻¹) > Pb (46,6 ± 14 mg kg⁻¹) > Ni

Tabela 2.8. Teores de elementos traços ⁽¹⁾ dos solos e e dos materiais de origem.

Hor.	Cr	Ni	Co	Cu	Zn	Mo	Pb	Ba	V	Zr
----- mg kg ⁻¹ -----										
P1 - Cambissolo Háplico Tb eutrófico típico										
Ap	208 ± 5	137 ± 2	40 ± 1	84 ± 2	77 ± 1	29 ± 9	30 ± 2	287 ± 4	114 ± 2	81 ± 1
Bi	229 ± 4	140 ± 1	43 ± 1	100 ± 0	93 ± 4	14 ± 3	29 ± 0	257 ± 1	130 ± 1	nd
BC	225 ± 6	137 ± 2	40 ± 2	100 ± 3	82 ± 2	10 ± 0	33 ± 3	247 ± 5	130 ± 4	32 ± 3
C	234 ± 4	141 ± 4	43 ± 0	106 ± 1	87 ± 2	11 ± 0	30 ± 0	251 ± 6	132 ± 2	42 ± 3
P2 - Cambissolo Háplico Tb eutrófico típico										
Ap	205 ± 8	141 ± 7	41 ± 1	92 ± 4	71 ± 5	5 ± 1	28 ± 4	743 ± 3	116 ± 4	nd
BA	195 ± 12	132 ± 9	40 ± 2	92 ± 6	70 ± 5	nd	nd	727 ± 4	115 ± 6	nd
Bt	199 ± 6	128 ± 5	39 ± 1	98 ± 3	65 ± 5	7 ± 0	nd	734 ± 5	114 ± 2	91 ± 0
Bi	195 ± 2	126 ± 2	36 ± 1	113 ± 2	70 ± 2	7 ± 0	nd	692 ± 4	112 ± 1	65 ± 0
BC	185 ± 7	124 ± 4	33 ± 1	117 ± 2	73 ± 2	17 ± 1	nd	586 ± 9	101 ± 2	288 ± 8
C	150 ± 2	110 ± 2	34 ± 1	111 ± 2	73 ± 5	10 ± 0	nd	625 ± 3	87 ± 2	355 ± 5
P3 - Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico										
Ap	93 ± 4	44 ± 3	55 ± 2	nd	45 ± 2	14 ± 0	71 ± 2	736 ± 8	151 ± 7	267 ± 14
Bt	98 ± 2	44 ± 2	38 ± 0	nd	50 ± 3	8 ± 0	33 ± 1	451 ± 4	180 ± 3	192 ± 11
BC	94 ± 2	42 ± 0	nd	nd	51 ± 4	11 ± 1	nd	297 ± 2	182 ± 3	157 ± 10
P4 - Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico										
Ap	175 ± 2	70 ± 1	29 ± 1	nd	41 ± 3	25 ± 1	32 ± 6	116 ± 2	121 ± 5	171 ± 13
Bt1	200 ± 5	85 ± 3	nd	nd	44 ± 3	13 ± 1	38 ± 7	74 ± 1	145 ± 2	156 ± 11
Bt2	193 ± 4	84 ± 5	nd	29 ± 1	49 ± 1	nd	72 ± 2	85 ± 4	128 ± 2	153 ± 7
P10 - Argissolo Vermelho eutrófico abrupto										
Ap	65 ± 6	32 ± 3	30 ± 3	nd	40 ± 1	15 ± 1	62 ± 6	860 ± 11	118 ± 15	367 ± 26
A2	67 ± 6	36 ± 8	33 ± 1	nd	42 ± 2	nd	64 ± 6	866 ± 30	129 ± 14	331 ± 22
BA	65 ± 4	nd	nd	nd	nd	nd	47 ± 2	642 ± 11	112 ± 2	nd
Bt1	56 ± 5	33 ± 3	nd	nd	27 ± 1	nd	nd	351 ± 16	119 ± 8	nd
Bt2	58 ± 6	38 ± 3	nd	nd	35 ± 2	nd	43 ± 3	240 ± 14	163 ± 18	205 ± 3
Bt3	38 ± 3	nd	nd	nd	nd	nd	43 ± 2	181 ± 3	89 ± 4	nd
Material de origem										
Calcário	5 ± 2	5 ± 0	nd	17 ± 0	19 ± 2	7 ± 2	44 ± 6	nd	nd	nd
Anfibolito	299 ± 7	160 ± 4	39 ± 2	148 ± 5	80 ± 5	nd	63 ± 15	598 ± 24	146 ± 2	104 ± 6
Gnaisse	522 ± 34	361 ± 21	84 ± 2	21 ± 1	148 ± 11	nd	34 ± 9	539 ± 45	264 ± 15	nd
Amostra de solo de referência										
SRM 2709	210 ± 5	128 ± 2	17 ± 1	36 ± 4	91 ± 6	11 ± 3	41 ± 0	774 ± 29	104 ± 4	26 ± 6

⁽¹⁾ Média ± Desvio padrão.

(43,9 ± 2 mg kg⁻¹) > Co (40,0 ± 4 mg kg⁻¹) > Mo (11,0 ± 5 mg kg⁻¹), sendo os teores de Cd inferiores ao limite de detecção em todos os solos analisados (Tabela 2.8). Segundo Andersson (1977), a distribuição destes elementos está associada com os seu respectivos raios iônicos. Assim, aqueles que apresentam número de coordenação igual a 6 são retidos nas posições octaedrais dos minerais secundários durante os processos de intemperismo e de formação do solo, enquanto os com número de coordenação maior que 6 são complexados pela matéria orgânica do solo, formando estruturas organominerais. Entretanto, complexos organominerais são geralmente mais estáveis e de maior importância para as reações de adsorção/dessorção dos elementos traços nos solos (Sparks, 1999; Tack, 2010).

Em relação aos materiais de origem, os teores de elementos maiores e traços observados no calcário apresentam grande diferença entre aqueles observados nos solos

derivados desta rocha (P1, P2, P4), e sugerem duas possibilidades de interpretação dos resultados: a primeira é a adição por fontes externas, seja ela biológica, eólica, antrópica, pluvial, ou por transporte de massa, o que suporta em parte os dados geoquímicos apresentados; e a segunda pelo acúmulo do material residual do calcário após a dissolução do carbonato de cálcio. Apesar de não descartada a contribuição de fontes externas como parte do ciclo geoquímico, a concentração dos elementos residuais pela dissolução e lixiviação do carbonato de cálcio aparenta ser um processo de formação natural nestes solos, visto a associação entre declividade do terreno (25-35 %) e precipitação média anual (1100 mm) no local em que foram coletados. Entretanto, para um melhor entendimento sobre os processos que controlam a dinâmica geoquímica nos solos derivados do calcário, se faz necessário uma análise química total no material residual desta rocha, após tratamento ácido prévio para uma eficiente dissolução do carbonato de cálcio.

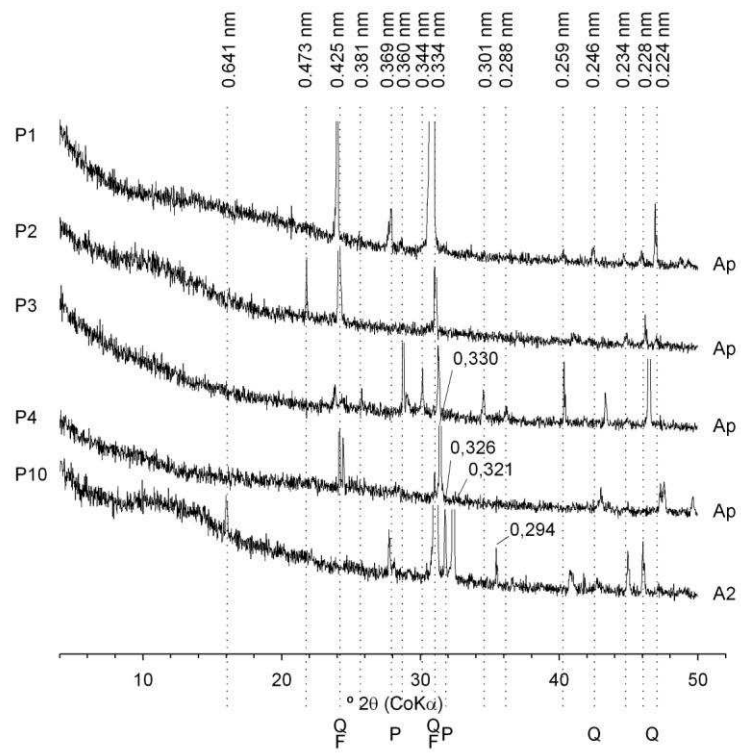
3.4. Composição mineralógica da terra fina

A composição mineralógica das frações areia, silte e argila, dos horizontes A e B, foi determinada por difração de raios X e apresentada em difractogramas nas figuras 2.3, 2.4 e 2.5, respectivamente. A identificação das fases minerais de cada amostra foi realizada por comparação entre os espaçamentos dos planos de reflexão (d) observados na amostra com aqueles contidos no banco de dados do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) (Bayliss et al., 1993).

A fração areia dos solos derivados das rochas do domínio Itálva é composta predominantemente por quartzo (0,425 e 0,334 nm), com reserva mineral formada por K-feldspatos (0,422, 0,331 e 0,325 nm) e plagioclásios (0,404, 0,319 e 0,305 nm), variando conforme o horizonte e o material de origem. Entretanto, a diferenciação entre os tipos de K-feldspatos e plagioclásios presentes numa mesma amostra, pode ser dificultada pela baixa simetria dos planos de reflexão desses minerais (Moore & Reynolds, 1989), sendo necessária uma análise conjunta de outros dados analíticos disponíveis.

A fração silte apresentou maior diversidade mineral que a fração areia, com a presença tanto de minerais primários como quartzo, feldspatos, hornblenda e micas, quanto de minerais secundários como caulinita, talco e esmectitas, nos horizontes superficiais (A) e sub superficiais (B) desses solos (Figura 2.4). Dos minerais primários, o quartzo foi observado na fração silte de ambos os horizontes, A e B, de todos os solos, entretanto com menor intensidade de reflexão dos planos (0,425 e 0,334 nm) daqueles observados na fração areia,

(a)



(b)

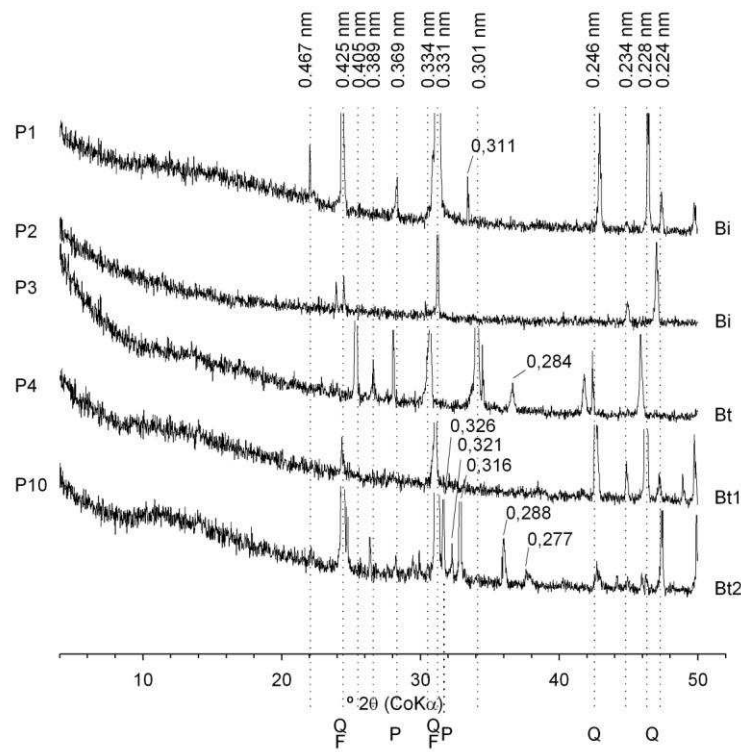
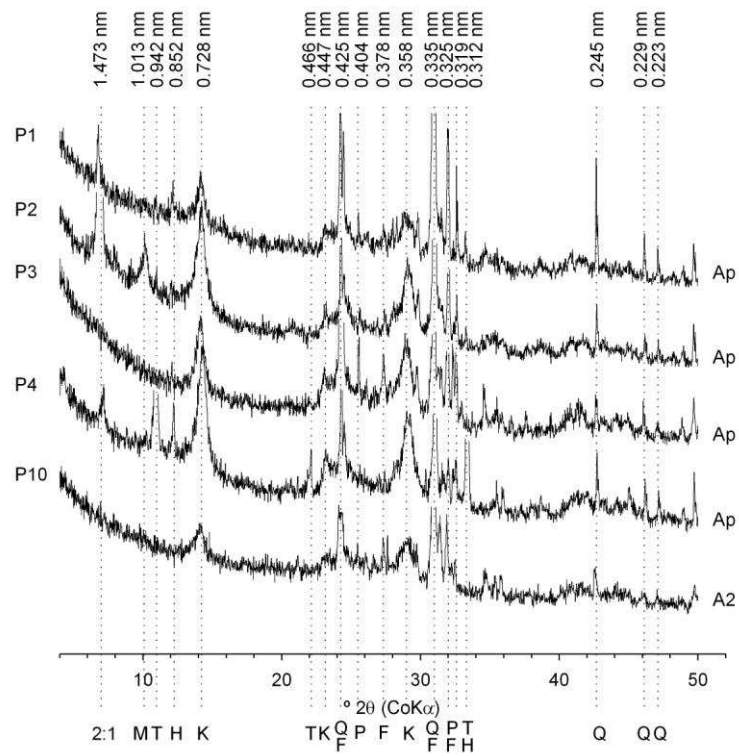


Figura 2.3. Difractogramas da fração areia dos horizontes A (a) e B (b). Q - Quartzo; F - Feldspato potássico; P - Plagioclásio.

(a)



(b)

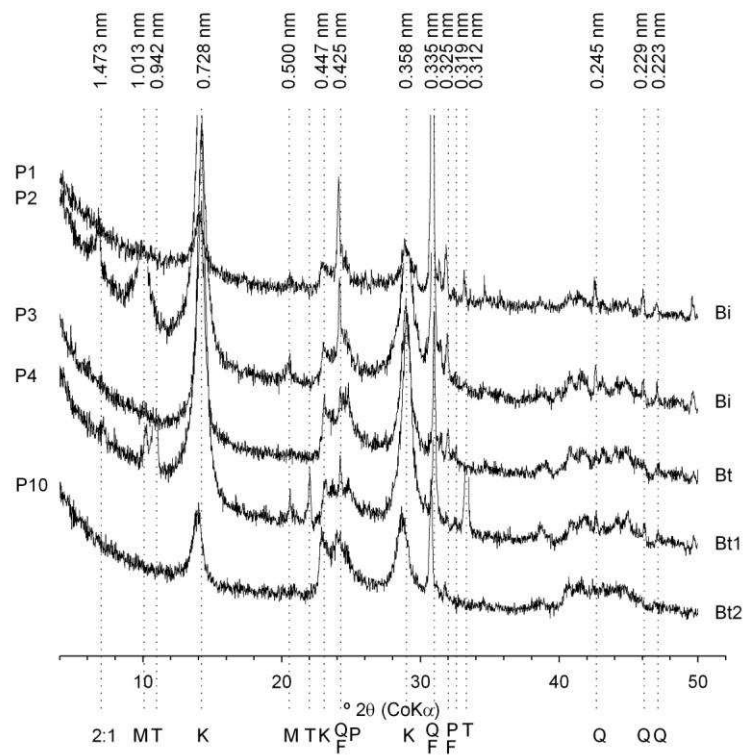


Figura 2.4. Difractogramas da fração silte dos horizontes A (a) e B (b). Q - Quartzo; F - Feldspato potássico; P - Plagioclásio; H - Hornblenda; T - Talco; K - Caulinita; 2:1 - Argilominerais 2:1.

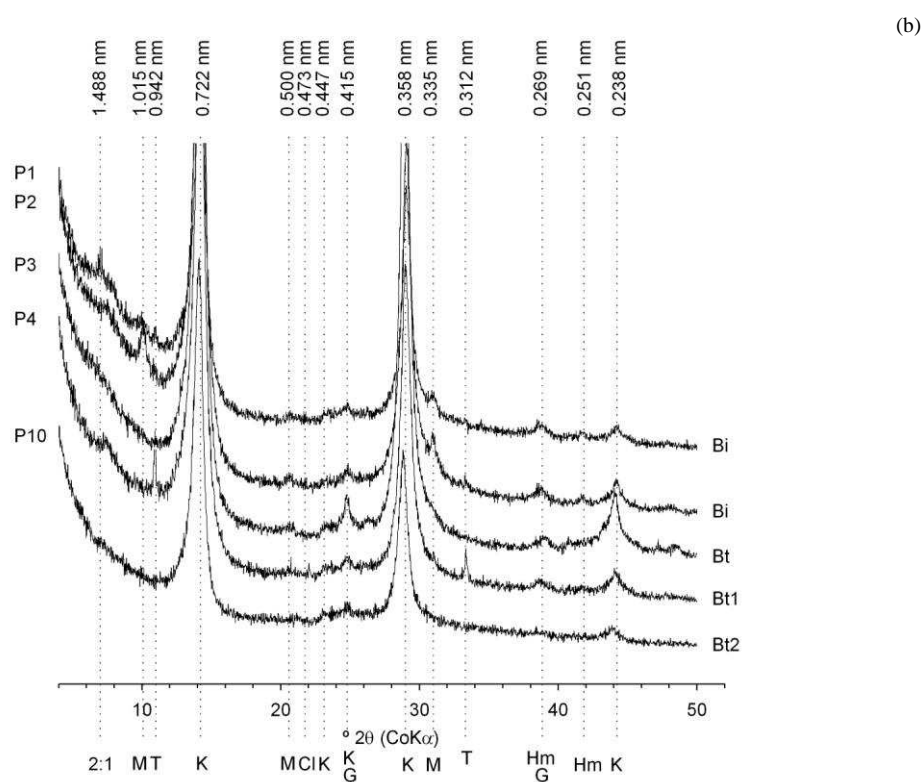
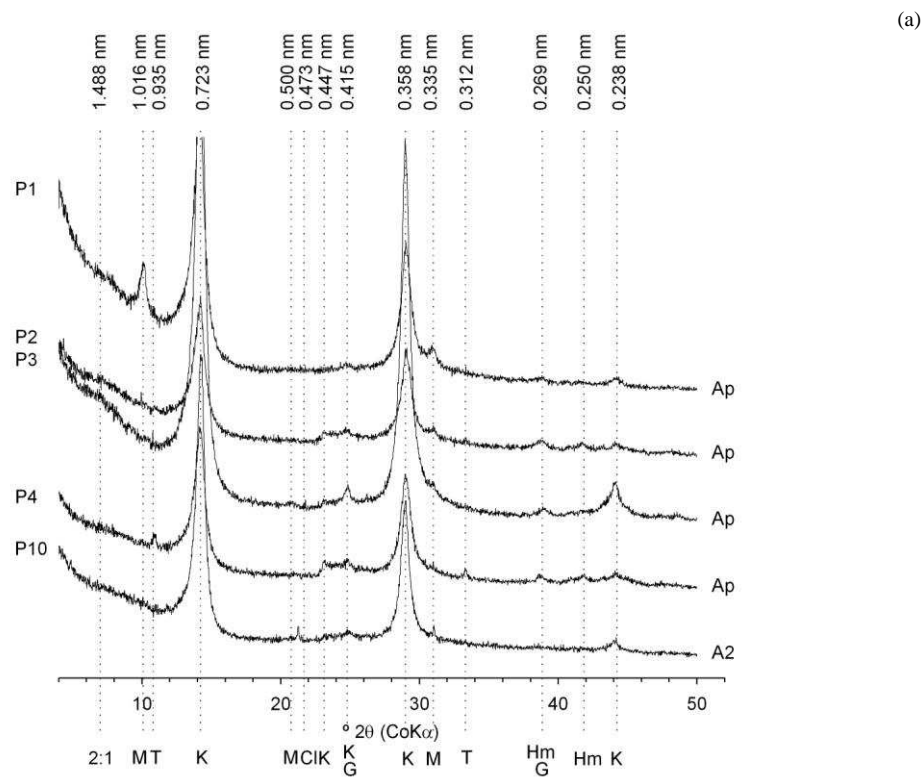


Figura 2.5. Difractogramas das frações argila natural dos horizontes A (a) e B (b). K - Caulinita; 2:1 - Argilominerais 2:1; Cl - Clorita; M - Mica; T - Talco; G - Goethita; Hm - Hematita.

principalmente no horizontes B. No perfil P4, foi identificado a presença dos minerais hornblenda (0,851 e 0,311 nm) e talco (0,942 e 0,311 nm) (Figura 2.4). A hornblenda representa um mineral primário herdado do material de origem (Duarte et al., 2012), e o talco, um mineral secundário formado pela alteração dos silicatos de magnésio (olivina, piroxênios, anfibólios), que em geral, ocorre associado à outros silicatos (Allen & Hajek, 1989). Apesar de raramente identificado em solos, o talco pode ocorrer em áreas de rochas ultramáficas (Pinto & Kampf, 1996; Vidal-Torrado et al., 2006) e persistir em solos com altos teores de MgO (Zelazny et al., 2002) ou através do revestimento por óxidos de ferro (Perez-Rodriguez et al., 1996). A presença da caulinita foi confirmada (0,728 e 0,358 nm), na fração silte de ambos os horizontes, sobretudo nos sub superficiais, entretanto, com picos de intensidade similar ou inferior aos do quartzo (Figura 2.4).

A mineralogia das frações areia e silte, em conjunto, favorecem a neoformação de caulinita e dos argilominerais 2:1 a partir da dissolução dos minerais primários, como K-feldspatos e plagiocásios, liberando sílica, alumínio, potássio, cálcio e sódio na solução do solo, para posterior recristalização dos respectivos minerais secundários. Entretanto, os minerais secundários neoformados na fração silte representam as formas mais jovens do mineral e, por isso, de baixa cristalinidade e menor estabilidade estrutural. Segundo Melo & Wypych (2009), dependendo do grau de intemperismo, o núcleo da partícula de feldspato pode atingir o tamanho silte ou argila, o que o torna ainda mais susceptível às reações de hidrólise até sua completa dissolução. Para Johnson et al. (1962), a presença de feldspatos na fração argila é possível em regiões secas, onde há pouca alteração química dos minerais da rocha de origem.

A fração argila é composta predominantemente por caulinita, conforme indicado pela intensidade da reflexão d(001) e d(002) deste mineral (Figura 2.5). Além da caulinita, também foram observados traços de argilominerais 2:1 (1,500, 1,481 e 0,473 nm), mica (1,009, 0,498 e 0,335 nm), talco (0,942 e 0,311 nm), e óxidos de ferro (nos horizontes A e B dos solos (Figura 2.5). A presença de argilominerais 2:1 nas frações silte e argila, sugere que esses minerais podem ocorrer como precursor, e ou de forma intermediária com a caulinita, mesmo em condições de $K_i < 2$ (Tabela 2.5), como observado para todos os solos estudados. O mecanismo de transformação mais provável é a perda progressiva de Si dos argilominerais 2:1 e enriquecimento relativo em Al, mantendo a estrutura de filossilicato mas com menor teor de Si (tipo 1:1).

A presença de argilominerais 2:1 foi mais evidente nos solos derivados de calcário, e pode estar associada ao grupo das esmectitas, provavelmente Ca-montmorilonita, conforme os picos de aproximadamente 1,5 nm observados na fração argila (Figura 2.5). Segundo Grim & Guven (1978), quando os íons hidratados Na^+ e Ca^{2+} ocupam a entrecamada, a Na-montmorilonita tem uma camada de moléculas de água associada o que proporciona um

espaçamento do eixo c de 1,2 nm, enquanto a Ca-montmorilonita tem duas camadas de moléculas de água associada, com espaçamento do eixo c de aproximadamente 1,5 nm. Entretanto, é necessário tratamento químico (saturação e solvatação) e térmico (aquecimento) para a correta diferenciação dos tipos de argilominerais 2:1 presentes nestes solos, uma vez que Antonello et al. (2002) observaram a presença de vermiculita com hidróxi entrecamadas (VHE) na fração argila de Argissolos na região de São Fidelis (RJ). Os picos do talco 0,942 e 0,311 nm também aparecem na fração argila do perfil P4, porém com intensidade inferior àquela observada na fração silte deste mesmo perfil, sendo provavelmente um dos primeiros registros deste mineral nos solos desta região.

3.5. Atributos micromorfológicos

A descrição micromorfológicas das lâminas delgadas representativas dos horizontes A e B dos solos derivados de calcário (P1), anfibolito (P3) e gnaiss (P10), estão apresentadas na Tabela 2.9. A observação destes solos em escala microscópica apresentou concordância com aquelas características morfológicas identificadas em campo, cuja cor e a textura, associadas à composição química e mineralógica dos materiais de origem, imprimiram características marcantes em sua micromorfologia.

Em todas as lâminas observadas, a microestrutura predominante foi a de blocos subangulares, com pedalidade moderadamente desenvolvida e parcialmente acomodada, acompanhada de um empacotamento complexo de vazios. Apesar deste tipo de microestrutura não estar relacionada a um tipo específico de solo, sua presença pode ser atribuída a um grau de desenvolvimento pedogenético intermediário, que excluem a presença dos horizontes espódicos, ândicos e latossólicos, sobretudo em condições de clima tropical com precipitação anual média acima de 1000 mm (Stoops et al., 2010). Entretanto, devido à acentuada sazonalidade climática da região, com estiagem podendo chegar a 6 meses no ano, a formação de pedos com bordas suavemente angulares pode ser favorecida independentemente do tipo de material de origem.

O solo derivado de gnaiss (P10), apesar de apresentar empacotamento de vazios complexo, não aparenta boa conectividade entre poros, mesmo no horizonte A onde a agregação é mais desenvolvida. Este solo, classificado como abrupto devido ao elevado aumento do teor de argila em profundidade, apresentou a menor porcentagem de vazios (25-30 %) em relação aos demais perfis analisados. Dessa forma, presume-se que o seu sistema poroso seja formado em maior parte por meso e microporos ($\varnothing < 50 \mu\text{m}$), o que lhe confere menor condutividade hidráulica e maior capacidade de retenção de água no horizonte textural (Bt) em relação aos demais, como observado na figura 2.6.

Tabela 2.9. Descrição micromorfológica¹, dos horizontes A e B, dos solos derivados de calcário (P1), anfíbolito (P3) e gnaíse (P10).

Hor.	Microestrutura	Fundo matricial	Pedofeições
P1 - Cambissolo Háplico Tb eutrófico típico			
Ap	Blocos subangulares moderadamente separados e moderadamente desenvolvidos, com agregados parcialmente acomodados (0,2-2 mm); Empacotamento de vazios complexo (35-45 % da lâmina); Vazios intra-agregados arredondados ($\varnothing \pm 20 \mu\text{m}$, $\pm 5 \%$ do agregado) e irregulares ($\varnothing \pm 50 \mu\text{m}$, $\pm 2 \%$ do agregado).	Relação 2/3 ($c/f_{1\text{mm}}$) e relação 1/3 ($c/f_{10\mu\text{m}}$); Enáulica fina de espaçamento simples suavemente subangular; Quartzo subangular ($\varnothing \pm 250 \mu\text{m}$, $\pm 70 \%$) e feldspatos ($\varnothing \pm 200 \mu\text{m}$, $\pm 30 \%$); Micromassa marrom-escuro com pontuações avermelhadas; Fragmentos vegetais polimorfos parcialmente decompostos ($\pm 5 \%$ da lâmina).	Preenchimentos de canais com grumos e excrementos soltos e descontínuos; Nódulos ferruginosos, típicos e nucléicos, elipsoidais e mamilares ($\varnothing \pm 200 \mu\text{m}$, $\pm 5 \%$ da lâmina); Excrementos elipsóides, porosos, marrom-avermelhados ($\varnothing \pm 35 \mu\text{m}$, $\pm 2 \%$ da lâmina).
Bi	Blocos subangulares moderadamente separados e fortemente desenvolvidos, com agregados parcialmente acomodados (1-5 mm); Empacotamento de vazios complexo (35-40 % da lâmina); Vazios intra-agregados arredondados ($\varnothing \pm 20 \mu\text{m}$, $\pm 10 \%$ do agregado), irregulares ($\varnothing \pm 50 \mu\text{m}$, $\pm 2 \%$ do agregado), nódulos intra-agregados.	Relação 1/3 ($c/f_{1\text{mm}}$) e relação 1/5 ($c/f_{10\mu\text{m}}$); Enáulica fina de espaçamento simples suavemente subangular; Quartzo subangular ($\varnothing \pm 200 \mu\text{m}$, $\pm 65 \%$), feldspatos ($\varnothing \pm 300 \mu\text{m}$, $\pm 30 \%$) e hornblenda ($\varnothing \pm 50 \mu\text{m}$, $\pm 5 \%$); Micromassa marrom-avermelhada; Fragmentos vegetais polimorfos parcialmente decompostos ($\pm 3 \%$ da lâmina).	Preenchimentos de canais com grumos soltos e descontínuos; Nódulos ferruginosos, típicos e nucléicos, elipsoidais e mamilares ($\varnothing \pm 300 \mu\text{m}$, $\pm 7 \%$ da lâmina); Excrementos elipsóides, porosos, marrom-avermelhados ($\varnothing \pm 30 \mu\text{m}$, $\pm 2 \%$ da lâmina).
P3 - Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico			
Ap	Blocos subangulares moderadamente separados e moderadamente desenvolvidos, com agregados parcialmente acomodados (2-10 mm); Empacotamento complexo de vazios (35-40 % da lâmina); Vazios intra-agregados arredondados ($\varnothing \pm 50 \mu\text{m}$, $\pm 5 \%$ do agregado) e irregulares ($\varnothing \pm 100 \mu\text{m}$, $\pm 10 \%$ do agregado), nódulos intra-agregados.	Relação 2/3 ($c/f_{1\text{mm}}$) e relação 1/5 ($c/f_{10\mu\text{m}}$); Porfírica de espaçamento simples; Quartzo subangular ($\varnothing \pm 300 \mu\text{m}$, $\pm 70 \%$), feldspatos ($\varnothing \pm 200 \mu\text{m}$, $\pm 15 \%$) e hornblenda ($\varnothing \pm 100 \mu\text{m}$, $\pm 15 \%$); Micromassa marrom com pontuações avermelhadas; Fragmentos vegetais polimorfos parcialmente decompostos ($\pm 3 \%$ da lâmina).	Preenchimentos de canais com grumos e excrementos soltos e descontínuos; Nódulos ferruginosos, típicos e nucléicos, elipsoidais e mamilares ($\varnothing \pm 500 \mu\text{m}$, $\pm 7 \%$ da lâmina); Excrementos elipsóides, porosos, marrom-avermelhados ($\varnothing \pm 30 \mu\text{m}$, $\pm 2 \%$ da lâmina).
Bt	Blocos subangulares moderadamente separados e fortemente desenvolvidos, com agregados parcialmente acomodados (5-10 mm); Vazios planares lisos e fissuras (30-35 % da lâmina); Vazios intra-agregados arredondados ($\varnothing \pm 20 \mu\text{m}$, $\pm 5 \%$ do agregado) e irregulares ($\varnothing \pm 50 \mu\text{m}$, $\pm 2 \%$ do agregado), nódulos intra-agregados.	Relação 1/5 ($c/f_{1\text{mm}}$) e relação 1/7 ($c/f_{10\mu\text{m}}$); Porfírica de espaçamento duplo; Quartzo subangular ($\varnothing \pm 200 \mu\text{m}$, $\pm 75 \%$), feldspatos ($\varnothing \pm 150 \mu\text{m}$, $\pm 20 \%$) e hornblenda ($\varnothing \pm 50 \mu\text{m}$, $\pm 5 \%$); Micromassa marrom-avermelhada com pontuações alaranjadas; Fragmentos vegetais polimorfos parcialmente decompostos ($\pm 2 \%$ da lâmina).	Cutãs típicos de argila límpida vermelho-alaranjada, não laminados ($\varnothing \pm 20 \mu\text{m}$, $\pm 2 \%$ da lâmina); Preenchimento de canais com grumos soltos e descontínuos; Nódulos ferruginosos, típicos e nucléicos, elipsoidais e mamilares ($\varnothing \pm 200 \mu\text{m}$, $\pm 5 \%$ da lâmina); Excrementos elipsóides, porosos, marrom-avermelhados ($\varnothing \pm 30 \mu\text{m}$, $\pm 2 \%$ da lâmina).
P10 - Argissolo Vermelho eutrófico abruptico			
Ap	Blocos subangulares moderadamente separados e moderadamente desenvolvidos, com agregados não acomodados ($\pm 10 \text{ mm}$); Empacotamento complexo de vazios (30-35 % da lâmina); Vazios intra-agregados arredondados ($\varnothing \pm 20 \mu\text{m}$, $\pm 5 \%$ do agregado) e irregulares ($\varnothing \pm 50 \mu\text{m}$, $\pm 2 \%$ do agregado), nódulos intra-agregados.	Relação 2/3 ($c/f_{1\text{mm}}$) e relação 1/5 ($c/f_{10\mu\text{m}}$); Porfírica de espaçamento simples; Quartzo subangular ($\varnothing \pm 500 \mu\text{m}$, $\pm 65 \%$), feldspatos ($\varnothing \pm 150 \mu\text{m}$, $\pm 25 \%$), hornblenda ($\varnothing \pm 50 \mu\text{m}$, $\pm 5 \%$) e biotita ($\varnothing \pm 50 \mu\text{m}$, $\pm 5 \%$); Micromassa marrom-escuro; Fragmentos vegetais polimorfos parcialmente decompostos ($\pm 3 \%$ da lâmina).	Preenchimento denso e incompleto dos canais com materiais diversos; Nódulos ferruginosos, típicos e nucléicos, elipsoidais e mamilares ($\varnothing \pm 100 \mu\text{m}$, $\pm 5 \%$ da lâmina); Excrementos elipsóides, densos, marrom-escuros ($\varnothing \pm 30 \mu\text{m}$, $\pm 1 \%$ da lâmina).

Continua...

Tabela 2.9. Descrição micromorfológica¹, dos horizontes A e B, dos solos derivados de calcário (P1), anfíbolito (P3) e gnaiss (P10). (Continuação)

Hor.	Microestrutura	Fundo matricial	Pedofeições
P10 - Argissolo Vermelho eutrófico abrupto			
Bt2	Blocos subangulares fracamente separados e moderadamente desenvolvidos, com agregados não acomodados (10-20 mm); Empacotamento complexo de vazios (25-30 % da lâmina); Vazios intra-agregados arredondados ($\varnothing \pm 50 \mu\text{m}$, $\pm 5 \%$ do agregado) e irregulares ($\varnothing \pm 50 \mu\text{m}$, $\pm 10 \%$ do agregado).	Relação 1/3 (c/f _{1mm}) e relação 1/5 (c/f _{10µm}); Porfírica de espaçamento simples; Quartzo subangular ($\varnothing \pm 300 \mu\text{m}$, $\pm 70 \%$), feldspatos ($\varnothing \pm 100 \mu\text{m}$, $\pm 25 \%$) e hornblenda ($\varnothing \pm 50 \mu\text{m}$, $\pm 5 \%$); Micromassa marrom-avermelhada; Fragmentos vegetais polimorfos parcialmente decompostos ($\pm 2 \%$ da lâmina).	Cutãs de capeamento de argila turva marrom-avermelhada, não laminadas ($\varnothing \pm 5 \mu\text{m}$, $\pm 3 \%$ da lâmina); Preenchimentos de canais com grumos e excrementos soltos e descontínuos; Nódulos ferruginosos, típicos e nucléicos, elipsoidais e mamilares ($\varnothing \pm 100 \mu\text{m}$, $\pm 3 \%$ da lâmina); Excrementos elipsóides, porosos, marrom-avermelhados ($\varnothing \pm 30 \mu\text{m}$, $\pm 1 \%$ da lâmina).

¹ Segundo Stoops et al. (2003), baseado na terminologia de Bullock et al. (1985) e Brewer (1976). A descrição representa a média das observações de cada lâmina, com uso de luz plana e lentes de 4x e 10x de aumento.

O fundo matricial, representado pelos constituintes minerais e orgânicos, possui fração grosseira formada majoritariamente por grãos de quartzo (+ 50 %) em todas as lâminas, por feldspatos ($\pm 20 \%$) em menor quantidade, e por traços de hornblenda, biotita e fragmentos vegetais ($\pm 5 \%$). Tal fração grosseira encontra-se distribuída em uma massa argilosa, densa e homogênea de caulinita, cuja combinação forma um padrão de distribuição c/f enáulica no solo derivado de calcário (P1) e porfírica nos solos derivados de anfíbolito (P3) e gnaiss (P10), conforme apresentado na figura 2.7. Este padrão tem grande influência no movimento da água no solo, uma vez que a escassez de poros intersticiais reduz a transmissividade hidráulica, favorecendo o aumento do escoamento superficial mesmo antes do solo atingir sua capacidade de campo. Dessa forma, atenção especial deve ser dedicada ao manejo destes solos quando submetidos ao uso agrícola, sobretudo no preparo para o plantio quando realizado por meio de implementos de médio e grande porte, para evitar o adensamento da

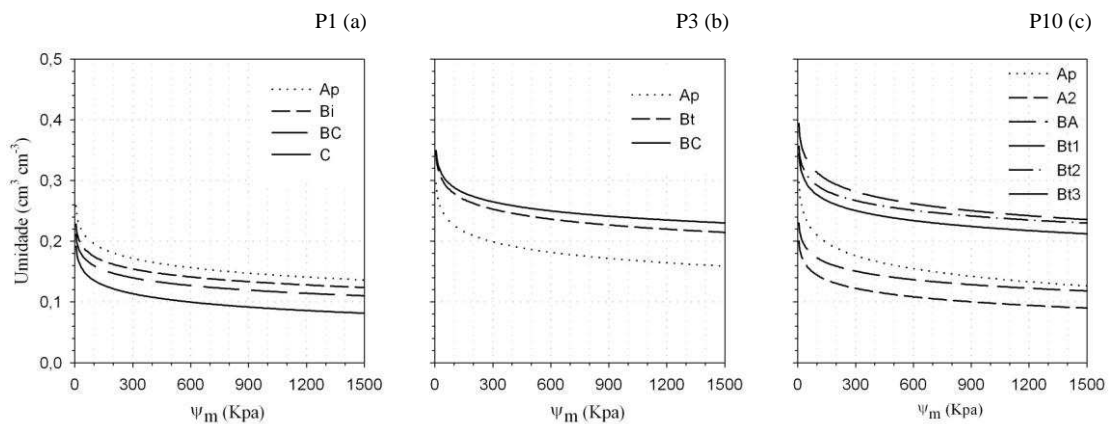


Figura 2.6. Curva de retenção de água no solo, dos perfis derivados de calcário (a), anfíbolito (b) e gnaiss (c).

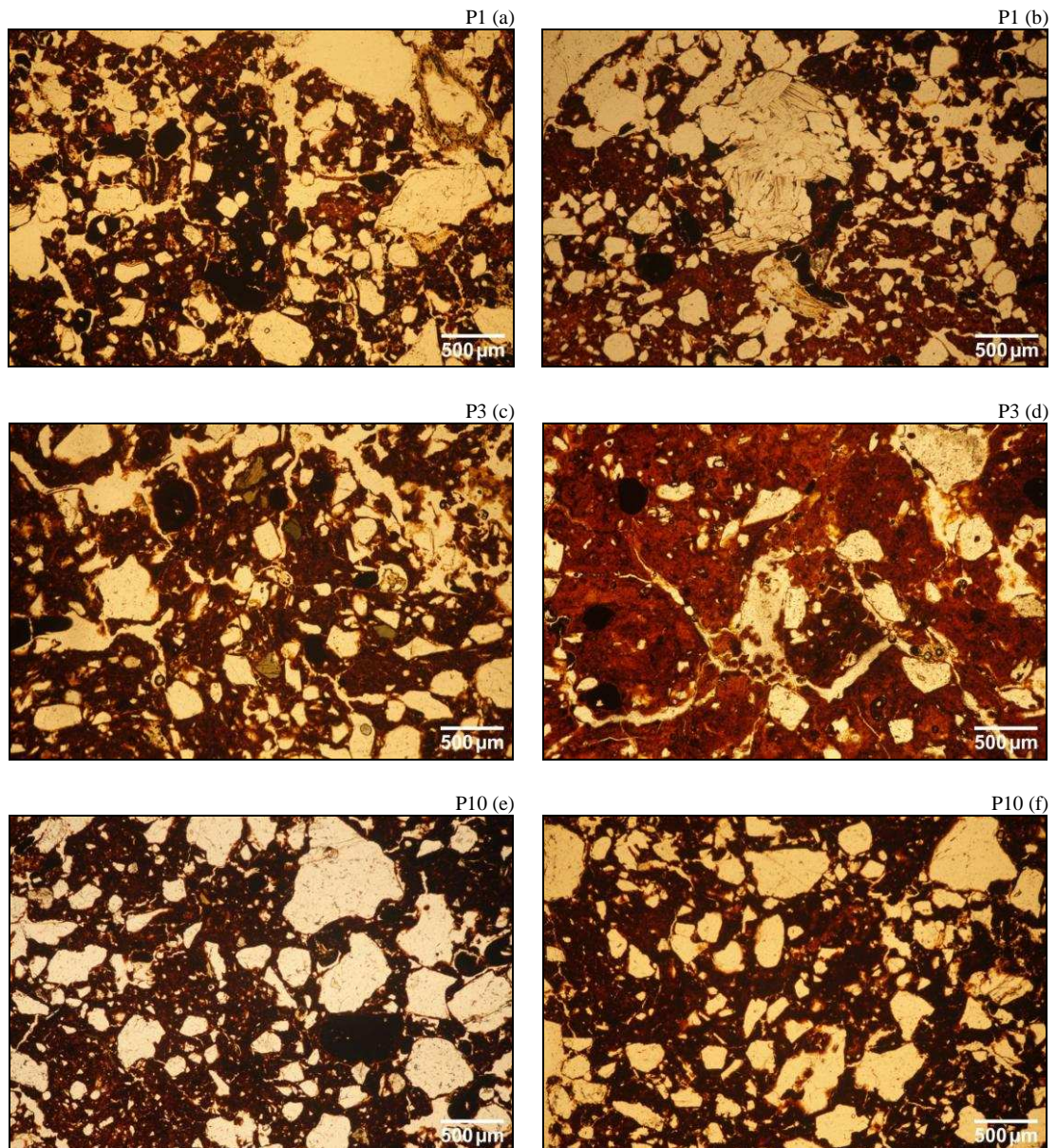


Figura 2.7. Microfotografias, em luz plana com aumento de 4x, de lâminas delgadas dos: horizontes Ap (a) e Bi (b) do solo derivado de calcário (P1); horizontes Ap (c) e Bt (d) do solo derivado de anfibolito (P3); e horizontes Ap (e) e Bt2 (f) do solo derivado de gnaiss (P10).

camada superficial e o aumento da susceptibilidade à erosão.

Os constituintes minerais da fração grosseira desses solos devem ser interpretados como herança do material de origem, uma vez que, além de não serem observadas evidências de transporte, também foram encontrados nas rochas que compõem o Domínio Itálva por outros autores (Peixoto & Heilbron, 2010; Duarte et al., 2012). Os grãos de quartzo maiores ($\varnothing \pm 500 \mu\text{m}$) apresentam formas mais angulosas, em relação aos menores ($\varnothing \pm 200 \mu\text{m}$), micro-cavidades na superfície das partículas independente do tamanho e da forma dos

mesmos, além de fraturas suaves e de bordas. Os feldspatos apresentam clivagem pouco aparente devido ao avançado estágio de alteração isomórfica, ao contrário do observado na hornblenda cuja clivagem é mais definida e os grãos, além de menos opacos, mais preservados. Apesar de o P1 ser derivado diretamente do calcário, não foram encontrados grãos de calcita em nenhum dos horizontes analisados.

As principais feições pedológicas identificadas nos solos deste estudo foram os preenchimentos de canais, nódulos ferruginosos e excrementos da fauna do solo, com cutãs identificados apenas no Bt dos solos derivados de anfibólito (P2) e gnaiss (P10). O preenchimento de canais com grumos soltos e descontínuos sugere uma atividade biológica moderada, cujos excrementos apresentam forma elíptica, cor marrom-avermelhada e encontram-se individualizados no interior dos canais. Os indícios de atividade da fauna do solo foram menores nos horizontes sub superficiais, onde tanto os preenchimentos de canais quanto a presença de excrementos fecais/orais, diminuíram nitidamente.

Os nódulos ferruginosos observados nesses solos apresentam orientação interna indiferenciada, com bordas arredondadas e bem definidas, facilmente diferenciados da matriz do solo, formas elipsoidais e mamilares, variando entre 100 e 500 μm de diâmetro. A ocorrência deste tipo de nódulo, de coloração homogênea e sem a presença de camadas entre a borda e o núcleo, é atribuída a uma estrutura compacta com pouca influência dos ciclos de oxidação-redução durante o processo de precipitação do ferro (Cescas et al., 1970). Os nódulos classificados como nucleicos, possuem partículas da fração grosseira do solo, como quartzo e hornblenda, impregnados na massa ferruginosa, o que sugere um processo de formação *in situ* (Figura 2.7a, d, e). Oliveira et al. (2001), também observaram este tipo de nucleação em concreções de Fe-Mn nos solos derivados de calcário no norte de Minas Gerais, e atribuíram isso à uma mudança brusca do potencial redox, fazendo com que parte da matriz do solo seja englobada quando um novo ciclo de precipitação do ferro se iniciar.

Os cutãs encontrados no horizonte Bt dos solos derivados de anfibólito (P3) e gnaiss (P10) apresentaram características distintas entre si. Enquanto os cutãs do P3 são típicos, formados por uma camada contínua de argila límpida associada aos poros e agregados, os do P10 são de capeamento, formados por argila turva e descontínua que revestem grãos livres. A presença de cutãs de iluviação parece ser evidente apenas no P3, cujos poros planares facilitaria a translocação da argila dispersa a partir do horizonte subjacente (Wilding & Flach, 1985; Fedoroff, 1997). Entretanto a relação argila fina/argila total (af/ag) entre os horizontes B/A proposta pelo sistema americano de classificação de solo (Soil Survey Staff, 2014) para a identificação de iluviação de argila foi menor que o limite de 1,2 utilizado para identificar esse processo. Este mesmo sistema de classificação de solos considera que o gradiente textural é incrementado sem iluviação quando o horizonte superficial seca e a

evaporação cessa, mas o horizonte sub superficial permanece úmido, permitindo a hidrólise dos minerais com subsequente formação de argila *in situ*.

Segundo alguns autores, a ausência de cutâns de iluviação em horizontes texturais (Bt) é devido às perturbações físicas (expansão e contração) que ocorrem nos solos com elevado teor de argila (Verheyne & Stoops, 1973; Sobecki & Wilding, 1983; Kemp & Zarate, 2000; Khormali et al., 2003). Essas perturbações também são responsáveis pela formação das superfícies de pressão, ou argilãns de estresse, muito comum durante o processo de formação dos pedosolos com sazonalidade climática evidente (Nettleton et al., 1969; Bullock et al., 1985; Stoops, 2003; Gunal & Ransom, 2006).

3.6. Processos pedogenéticos

A gênese dos solos abordados neste estudo, apesar de estarem sob as mesmas condições climáticas e terem evoluído durante o mesmo período de tempo, deve ser avaliada individualmente, pois mesmo que os materiais de origem tenham sido identificados e analisados (Tabela 2.7 e 2.8), o esquema de amostragem descontínua (Figura 2.1) não permite a aplicação do conceito de catena proposto por Milne (1935). Dessa forma, a influência do relevo deve ser considerada pela posição na encosta e declive na qual o perfil foi descrito e coletado (Tabela 2.1). Considerando o material de origem como estado inicial e ponto de partida do processo de pedogênese, as diferenças entre as características físicas, químicas e mineralógicas do calcário, do anfíbolito e do gnaisse, associadas à posição que cada perfil ocupa na encosta, tende a controlar a intensidade de atuação dos fatores climáticos e biológicos durante o processo de intemperismo.

De fato, os solos coletados sobre calcário (P1, P2, P4) são provenientes da dissolução do carbonato de cálcio, o que eleva o pH da solução do solo e facilita o processo de ferruginização e avermelhamento da matriz. Mesmo sendo desenvolvidos sobre rocha calcária, os perfis P1, P2 e P4, não apresentam evidências de processos de calcificação ou carbonatação. Isso acontece pelo fato destes solos ocuparem uma posição na encosta que promove boa drenagem do perfil, visto que a precipitação anual da região é de ± 1000 mm. Embora os perfis P3 e P10 apresentem horizonte B textural com cerosidade descrita em campo, a argiluviação não parece ser um processo pedogenético expressivo na formação desses solos, uma vez que tanto a relação argila fina/argila total dos horizontes B/A quanto os cutâns observados nas secções delgadas, não apresentaram evidências satisfatórias que confirmem este processo.

Duchaufour (1982) usou o termo fersialitização para definir os processos pedogenéticos responsáveis pela formação dos solos derivados de calcário na região do Mediterrâneo, cuja intensa coloração vermelha, acompanhada de uma alta saturação de bases

e argilominerais 2:1, eram características marcantes dos solos conhecidos como Terra Rossa. Entretanto, o mesmo parece não ocorrer nos solos derivados de calcário do Domínio Itava, uma vez que, apesar de também apresentarem coloração vermelha e saturação por bases alta, a atividade e a mineralogia da fração argila refletem predomínio de argilominerais 1:1. Isto significa que, em condições tropicais com drenagem desimpedida, os solos derivados de calcário apresentam as mesmas características morfológicas e químicas daquelas observadas na região do Mediterrâneo, mas com mineralogia da fração argila diferente, que configura um estágio intermediário entre a fersialitização e a ferralitização.

4. CONCLUSÕES

Os perfis de solo derivados de calcário (P1, P2, P4), anfibolito (P3) e gnaisse (P10), são bem drenados, pouco profundos, vermelhos, bem estruturados, argilosos, moderadamente ácidos a praticamente neutros, eutróficos, não carbonáticos e com atividade da fração argila variando de moderadamente baixa a média. Suas características físicas e químicas indicam solos de fertilidade elevada, mas susceptíveis à erosão devido aos elevados teores de argila no horizonte sub superficial.

Possuem traços de minerais alteráveis, como feldspatos, hornblenda, talco e minerais 2:1, resultado de um processo de intemperismo moderado, onde a remoção da sílica liberada dos minerais não atingiu níveis elevados. A fração argila é predominantemente caulínica. A microestrutura é formada por blocos subangulares parcialmente acomodados, com pedalidade moderadamente desenvolvida, acompanhada de um empacotamento complexo de vazios, cujo padrão de distribuição relativa c/f enáulica, no solo desenvolvido de calcário (P1), e porfírica nos desenvolvidos de anfibolito (P3) e gnaisse (P10), resultou na redução dos interstícios entre agregados e do volume ocupado pelos macroporos. A argiluviação não demonstra ser o processo pedogenético mais expressivo na formação do gradiente textural dos Argissolos.

Os perfis de solo desenvolvidos de calcário (P1, P2, P4), por estarem em local de drenagem desimpedida não apresentam o processo de carbonatação, ao passo que seus valores de pH mais elevados facilitam a ferruginização, formando solos mais vermelhos, com maiores teores de óxidos de ferro, cujos valores da substituição isomórfica de Fe por Al são característicos da hematita. São solos considerados intermediários aos Chernossolos, classificados como Cambissolos Háplico Tb eutrófico típico, textura argilosa, caulínico, argila de atividade média (P1 e P2), Argissolos Vermelho eutrófico chernossólico, textura muito argilosa, caulínico, argila de atividade moderadamente baixa (P3 e P4), e Argissolo Vermelho eutrófico abrupto, textura argilosa, caulínico, atividade moderadamente baixa (P10).

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEN, B.L.; HAJEK, B.F. Mineral occurrence in soil environments. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Mineral in soil environments**. 2nd ed., SSSA Book Series 1, Madison, Soil Science Society of America, p.199-278, 1989.
- ANDERSON, J.U. An improved pretreatment for mineralogical analysis of samples containing organic matter. **Clays Clay Miner.**, 10, pp. 380–388, 1963.
- ANDERSSON, A. The distribution of heavy metals in soils and soil material as influenced by the ionic radius. **Swed. J. Agric. Res.**, 7:79–83, 1977.
- ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E.; OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso do fósforo remanescente. **B. Inf. Soc. Bras. Ci. Solo**, 52:27-32, 2000.
- BARROS, H.C.; DRUMOND, J.L.; CAMARGO, M.N.; LEMOS, P.O.C.; LEMOS, R.C.; MENDES, W. **Levantamento de reconhecimento dos solos do estado do Rio de Janeiro e Distrito Federal. Contribuição à carta de solos do Brasil**. Centro Nacional de Ensino e Pesquisa Agronômicas, Serviço Nacional de Pesquisas Agronômicas, RJ. Comissão de Solos, nº11, 350p, 1958.
- BAYLISS, P., ERD, R.C., MROSE, M.E., ROBERTS, A.C., SABINI, A.P. **Mineral powder diffraction file - search manual**, Sets 1–42, 3rd ed., International Center for Diffraction Data, Newtown Square, Pennsylvania, 596 p., 1993.
- BENEVENUTO, J.G.F. **Efeitos de componentes mineralógicos e orgânicos de alguns Latossolos na adsorção do herbicida Fluometuron**. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1983. 95p. (Tese de Mestrado)

- BRASIL - Serviço Nacional de Pesquisas Agronômicas. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Rio de Janeiro e Distrito Federal**. Comissão de solos - ministério da agricultura. Centro Nacional de Ensino e Pesquisas Agronômicas, Rio de Janeiro, 401p., 1958.
- BREWER, R. **Fabric and mineral analysis of soils**. Huntington, New York: Robert E. Krieger Publications Co., 482p., 1976.
- BRIMHALL, G. H.; DIETRICH, W.E. Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: results on weathering and pedogenesis. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 51, 567–587, 1987.
- BRUNAUER S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J. Amer. Chem. Soc.** 60, 309, 1938.
- BULLOCK, P.; FEDOROFF, N.; JONGERIUS, A.; STOOPS, G. TURSINA, T. **Handbook for Soil Thin Section Description**. Wolverhampton: Waine Research Publications, 152p., 1985.
- CARVALHO FILHO, A.; CURTI, N.; MARQUES, J.J.G.S.M.; SHINZATO, E.; FREITAS, D.A.F.; JESUS, E.A.; MASSAHUD, R.T.L.R. Óxidos de manganês em solos do Quadrilátero Ferrífero (MG). **R. Bras. Ci. Solo**, 35:793-804, 2011.
- CARVALHO FILHO, A.; LUMBRERAS, J. F.; WITTERN, K. P.; LEMOS, A. L.; SANTOS, R. D.; CALDERANO FILHO, B.; CALDERANO, S. B.; OLIVEIRA, R. P.; AGLIO, M. L. D.; SOUZA, J. S.; CHAFFIN, C. E. **Mapa de reconhecimento de baixa intensidade dos solos do estado do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003. (8 mapas, colorido; Escala 1:250.000)
- CECASCAS, M.P.; TYNER, E.H.; HARMER, R.S. Ferromanganiferous soil concretions: A scanning electron microscope study of their micropore structures. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, 34:641-644, 1970.
- CHURCHMAN, G.J.; LOWE, D.J. Alteration, formation, and occurrence of minerals in soils. In: HUANG, P.M.; Li, Y; SUMNER, M.E. (editors) **Handbook of Soil**

- Sciences**. 2nd edition. Vol. 1: Properties and Processes. CRC Press (Taylor & Francis), Boca Raton, FL, pp.20.1-20.72, 2012.
- CORINGA, E.A.O.; COUTO, E.G.; VIDAL-TORRADO, P. Geoquímica de solos do Pantanal Norte, Mato Grosso. **R. Bras. Ci. Solo**, 38:1784-1793, 2014.
- CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses**. 2nd ed., Weinheim, Germany, 664p., 2003.
- CORRÊA, M.M.; KER, J.C.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M.P.F.; CURI, N. Propriedades cristalográficas de caulinitas de solos do ambiente Tabuleiros Costeiros, Amazônia e Recôncavo Baiano. **R. Bras. Ci. Solo**, 32:1857-1872, 2008.
- DANTAS, M.E.. **Mapa geomorfológico do Estado do Rio de Janeiro**. CPRM - Serviço Geológico do Brasil, Superintendência Regional de Belo Horizonte. Brasília: CPRM, 63p., 2 mapas, 2001.
- DIXON, J.B. Kaolin and serpentine group minerals. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B., eds. **Minerals in soil environments**. 2nd ed., SSSA Book Series 1, Madison, Soil Science Society of America, p.467 -525, 1989.
- DUARTE, B.P.; HEIBRON, M.; GONTIJO-PASCUTTI, A.H.F; SILVA, T.M.; VALLADARES, C.S.; ALMEIDA, J.C.H.; TUPINAMBÁ, M.; NOGUEIRA, J.R.; VALERIANO, C.; SILVA, L.G.E.; SCHMITT, R.; RAGATKY, D.; GERALDES, M.; VALENTE, S.C.; PORTO JUNIOR, R.; MENEZES, P.T.L.; TROUW, R.; MELLO, R.P.; PALERMO, N.; GUIMARÃES, P.V.; SILVA, F.L. **Geologia e recursos minerais da folha Itaperuna SF.24-V-C-I, Estado do Rio de Janeiro escala 1:100.000**. Belo Horizonte, CPRM, 138 p., 2012. (série Geologia do Brasil)
- DUCHAUFOR, P. **Pedology: pedogenesis and classification**. George Allen & Unwin, London, UK, 448p., 1982.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (CNPS). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. atual. Rio de Janeiro: Embrapa-CNPS, 230 p., 2011. (Documentos; Embrapa Solos, ISSN 1517-2627; 132)

EMBRAPA - Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (SNLCS).
Reunião de classificação, correlação e interpretação de aptidão agrícola de solos.
Anais. Rio de Janeiro, SNLCS-SBCS, 276p., 1979.

FILIZOLA, H.F.; GOMES, M.A.F. **Coleta e impregnação de amostras de solo para análise micromorfológica**. Embrapa, 2004. (Comunicado técnico; Embrapa Meio Ambiente; ISSN 1516-8638; 20)

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3.ed. Brasília, 353p., 2013.

FARMER, V.C. **The infrared spectra of minerals**. Mineralogical Society, Middlesex, UK, 1974.

FEDOROFF, N. Clay illuviation in Red Mediterranean soils. **Catena**, 28:171-189, 1997.

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

FONTES, M.P.F.; CARVALHO JUNIOR, I.A. Color attributes and mineralogical characteristics, evaluated by radiometry, of highly weathered tropical soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 69:1162–1172, 2005.

GROHMANN, F. Superfície específica do solo de unidades de mapeamento do Estado de São Paulo. I - estudo de perfis com horizonte B textural e horizonte B latossólico. **Bragantia**, 31: 145-165, 1972.

GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.G.S.M.; PIERANGELI, M.A.P.; ZULIANI, D.Q.; CAMPOS, M.L. Elementos-traço em solos, sedimentos e nas águas. In: **Tópicos em ciência do solo**. vol.5, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, p. 345-390, 2005.

GUNAL, H.; RANSOM, M.D. Clay illuviation and calcium carbonate accumulation along a precipitation gradient in Kansas. **Catena**, 68:59-69, 2006.

- HEILBRON, M.; MACHADO, N. Timing of terrane accretion in the Neoproterozoic-Eopaleozoic Ribeira Orogen (SE Brazil). **Precambrian Research**, v. 125, p. 87-112, 2003.
- HERBILLON, A.J.; MESTDAGH, M.M.; VIELVOYE, L.; DEROUANE, E.G. Iron in kaolinite with special reference to kaolinite from tropical soils. **Clay Miner.**, 11:201-220, 1976.
- HURST, V.J. Visual estimation of iron in saprolite. **Geol. Soc. Am. Bull.** 88:174–176, 1977.
- IBGE. **Manual técnico da vegetação brasileira: sistema fitogeográfico, inventário das formações florestais e campestres, técnicas e manejo de coleções botânicas, procedimentos para mapeamentos**. 2ª ed. Manuais técnicos em geociências, nº 1, IBGE-Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Rio de Janeiro, 2012, 275p.
- JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis: advance course**. 2ª ed., University of Wisconsin, Madison, 835p., 1969.
- JOHNSON, W.M.; CADY, J.G.; JAMES, M.S. Characteristics and same Brown Grumusols of Arizona. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, 27:389-393, 1962.
- KABATA-PENDIAS, A. **Trace Elements in Soils and Plants**. 4th ed., CRC Press LLC, USA, 505 pp., 2011.
- KÄMPF, N.; AZEVEDO, A.C. **Óxidos de Mn em solos do Rio Grande do Sul**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 24., Goiânia, 1993, Anais. Goiânia, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p.239-240, 1993.
- KÄMPF, N.; CURI, N. Argilominerais em solos brasileiros. In: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILHERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; LOPES, A.S. & ALVAREZ V., V.H., eds. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 3:1-54, 2003.
- KÄMPF, N.; RESENDE, M.; CURI, N. Iron oxides in brazilian Oxisols. In: BEINROTH, F.H.; CAMARGO, M.N.; ESWARAN, H., eds. **International soil classification workshop - Classification, characterization and utilization of Oxisols**, 8., Rio de

- Janeiro, 1988. Proceedings. Rio de Janeiro, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 71-77, 1988.
- KEMP, R.A.; ZARATE, M.A. Pliocene pedosedimentary cycles in the southern Pampas, Argentina. **Sedimentology**, 47:3-14, 2000.
- KER, J.C. **Mineralogia, sorção e dessorção de fosfato, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil**. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1995. 181 p. (Tese de Doutorado)
- KHORMALI, F.; ABTAHI, A.; MAHMOODI, S.; STOOPS, G. Argillic horizon development in calcareous soils of arid and semiarid regions of southern Iran. **Catena**, 53:273-301, 2003.
- KITAGAWA, Y.; MÖLLER, M. R. F. Kaolin minerals in the Amazon Soils. **Soil Sci. Plant Nutr.**..26: 255-269, 1980.
- KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-ray diffraction Procedures for polycrystalline and amorphous material**. 2ed. John Wiley & Sons, New York, Chichester, 1974.
- KÖEPPEN, W. **Climatologia**. Buenos Aires: Panamericana, 1948. 478p.
- KRISHNA MURTI, G.S.R.; SATYANARAYANA, K.V.S. Influence of chemical characteristics in the development of soil colour. **Geoderma**, 5:243-248, 1971.
- KENG, J.C.W.; UEHARA, G. Chemistry, mineralogy and taxonomy of Oxisols and Ultisols. **Proceedings of Soil and Crop Sciences Society**, v.33, n.1, p.119 – 126, 1974.
- LACERDA, M. P. C.; ANDRADE, H.; QUÉMÉNEUR, J. J. G. Pedogeoquímica em perfis de alteração na região de Lavras (MG). I – elementos maiores - óxidos constituintes. **R. Bras. Ci. Solo**, 26:75-85, 2002.
- LOEPPERT, R.H. Chemistry of iron oxides in calcareous systems. In: STUCKI, J.W.; GOODMAN, 9 B.A.; SCWERTMANN, U., eds. **Iron in soils and clays minerals**. Proceeding. Dordrecht, p. 267-308, 10 1988.

LYNCH, S.L. **Gênese e geoquímica de solos em ambiente cárstico no cerrado da região de Planaltina de Goiás**. Viçosa: UFV, 167p., 2009. (Tese de doutorado)

MADEJOVÁ, J.; KOMADEL, P. Baseline studies of the clay minerals source society: infrared methods. **Clays Clay Miner.**, 49:410-432, 2001.

MADEJOVÁ, J.; KRAUS, I.; TUNEGA, D.; ŠAMAJOVÁ, E. Fourier transform infrared spectroscopic characterization of kaolin group minerals from the main Slovak deposits. **Geologica Carpathica - Series Clays**, 6, 1:3-10, 1997.

McKEAGUE, J.A. An evaluation of 0.1 M pyrophosphate and pyrophosphate-dithionite in comparison with oxalate as extractants of the accumulation products in Podzols and some other soils. **Can. J. Soil Sci.**, 47:95–99, 1967.

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.

MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays Clay Miner.**, 7:317–327, 1960.

MELO, V.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; SINGH, B.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F. Propriedades químicas e cristalográficas da caulinita e dos óxidos de ferro em sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz, Estado do Espírito Santo. **R. Bras. Ci. Solo**, 26:53-64, 2002.

MELO, V.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F. Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich brazilian soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 65:1324–1333, 2001.

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

MESTDAGH, M.M.; VIELVOYE, L.; HERBILLON, A. J. Iron in kaolinite: II. The relationship between kaolinite crystallinity and iron content. **Clay Minerals**, 15:1-13, 1980.

- MIKUTTA, R.; KLEBER, M.; TORN, M.S.; JAHN, R. Stabilization of soil organic matter: association with minerals or chemical recalcitrance? **Biogeochemistry**, 77:25-56, 2006.
- MILNE, G. Some suggested units for classification and mapping, particularly for East African soils. **Soil Res.**, Berlin 4:183-198, 1935.
- MIRABELLA, A.; CARNICELLI, S. Iron oxide mineralogy in red and brown soils developed on calcareous rocks in central Italy. **Geoderma**, 55:95-109, 1992.
- MOORE, D.M.; REYNOLDS Jr., R.C. X-ray **diffraction and identification and analysis of clay minerals**. Oxford, Oxford University Press, 332p., 1989.
- MUHS, D.R.; BUDAHN, J.R.; PROSPERO, J.M.; Carey, S.N. Geochemical evidence for African dust inputs to soils of western Atlantic islands: Barbados, the Bahamas, and Florida. **J. Geophys. Res.**, 112, F02007, 2009.
- MURPHY, C.P. **Thin section preparation of soils and sediments**. Berkhamsted, A.B. Academic Publishers, 149p., 1986.
- NEAL, M.; WORRAL, W.E. Mineralogy of Fireclays: part 1. The crystallinity of kaolinite in fireclays. **Transactions of the British Ceramic Society**, 76:57-61, 1977.
- NETTLETON, W.D.; FLACH, K.W.; BRASHER, B.R. Argillic horizons without clay skins. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, 33:121-125, 1969.
- NUNES, W.A.G.A. **Caracterização física, química, mineralógica, micromorfológica e espectral de alguns solos da zona da mata mineira**. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 135p. (Tese de Mestrado)
- OLIVEIRA, C.V.; KER, J.C.; FONTES, L.E.F.; CURI, N.; PINHEIRO, J.C. Química e mineralogia de solos derivados de rochas do Grupo Bambuí no Norte de Minas Gerais. **R. Bras. Ci. Solo**, 22:583-593, 1998.

- OLIVEIRA, C.V.; KER, J.C.; CURI, N. DUARTE, M.N.; FONTES, L.E.F. Caracterização de concreções ferro-manganosas de solos de calcário no norte do Estado de Minas Gerais. **R. Bras. Ci. Solo**, 25:565-574, 2001.
- PAIVA, A.Q. **Solos carbonático-fosfáticos do platô de Irecê, BA: gênese, mineralogia e geoquímica**. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 2010. 184p. (Tese de Doutorado)
- PALMIERI, F. **A study of a climosequence of soils derived from volcanic rock parent material in Santa Catarina and Rio Grande do Sul States, Brazil**. West Lafayette, Purdue University, 1986. 259p. (Tese de Doutorado)
- PANSU, M.; GAUTHEYROU, J. **Handbook of Soil Analysis - Mineralogical, Organic and Inorganic Methods**. Springer, The Netherlands, 996p., il., 2006.
- PARFITT, R.L.; CHILDS, C.W. Estimation of forms of Fe and Al: A review, and analysis of contrasting soils by dissolution and Mössbauer methods. **Australian Journal of Soil Research**, v.26, n.1, 121 – 144, 1988.
- PARKER, T.W. A classification of kaolinites by infrared spectroscopy. **Clay Minerals**, 8:135-141, 1969.
- PEIXOTO, C.A.; HEILBRON, M. Geologia da Klippe Italva na região entre Cantagalo e Itaocara, nordeste do estado do Rio de Janeiro. **Geociências**, São Paulo, v29, n3, p.277-289, 2010.
- PEREIRA, M.C.; SCHIAVO, J.A.; FONTANA, A.; NETO, A.H.D.; MIRANDA, L.P.M. Caracterização e classificação de solos em uma topossequência sobre calcário na Serra da Bodoquena, MS. **R. Bras. Ci. Solo**, 37:25-36, 2013.
- PÉREZ-RODRÍGUEZ, J.L.; MAQUEDA, C.; RODRÍGUEZ-RUBIO, P; HARO, M.C.J. Occurrence of talc in soils with high iron content from the south-west of Spain. **Austr. J. Soil Res.**, 34:635-651, 1996.
- PINTO, L.F.S.; KÄMPF, N. Solos derivados de rochas ultrabásicas no ambiente subtropical do Rio Grande do Sul. **R. Bras. Ci. Solo**, 20:447-458, 1996.

- QUIRK, J.P. Significance of surface areas calculated from water vapour sorption isotherms by the use of the BET equation. **Soil Sci.**, 80:423-430, 1955.
- RESENDE, M.; CURTI, N.; KER, J.C.; REZENDE, S.B. **Mineralogia de solos brasileiros: interpretações e aplicações**. 2ed., Lavras: UFLA, 206p., 2011.
- ROLIM NETO, F.C.; SCHAEFER, C.E.G.R. & COSTA, L.M. Adsorção de fósforo, superfície específica e atributos mineralógicos em solos desenvolvidos de rochas vulcânicas do Alto Paranaíba (MG). **R. Bras. Ci. Solo**, 28:953- 964, 2004.
- RUSSELL, J.D.; FRASER, A.R. Infrared methods. In: WILSON, M.J. ed. **Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods**. Oxford, Chapman and Hall, p.11-67, 1994.
- SANTANA, D.P. **Soil formation in a toposequence of oxisols from Patos de Minas region, Minas Gerais State, Brazil**. Ph.D, thesis, Purdue Univ., West Lafayette, IN, 1984.
- SANTOS, R.D.; LEMOS, R.C.; SANTOS, H.G.; KER, J.C.; ANJOS, L.H.C. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 6.ed. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2013. 100p.
- SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. **Minerals in soil environments**. Madison, Soil Science Society of America, p.379-438, 1989.
- SILVA, F.B.R. **Solos descarbonatados desenvolvidos sobre calcário Bambuí da região de Irecê, Bahia**. Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 131 p, 1977. (Tese de Mestrado)
- SILVA, M.B.; ANJOS, L.H.C.; PEREIRA, M.G.; SCHIAVO, J.A.; COOPER, M.; CAVASSANI, R.S. Gênese e classificação dos solos de uma toposequência em área de carste na Serra da Bodoquena, MS. **R. Bras. Ci. Solo**, 37:1464-1480, 2013.
- SINGH, B.; GILKES, R.J. Properties of soil kaolinites from South Western Australia. **Journal Soil Science**, v.43, p.645-667, 1992.

- SOBECKI, T.M.; WILDING, L.P. Formation of calcic and argillic horizons in selected soils of the Texas Coast Prairie. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 47:707-715, 1983.
- SOIL SURVEY STAFF. **Keys to Soil Taxonomy**, 12th ed., USDA-Natural Resources Conservation Service, Washington, DC, 2014.
- SOUZA, E.A.; RIBEIRO, M.R.; FERREIRA, M.G.V.X. Caracterização e gênese de solos do Baixo de Irecê (BA). **R. Bras. Ci. Solo**, 17:89-97, 1993.
- SPARKS, D.L. **Soil Physical Chemistry**. 2nd ed, CRC Press, Boca Raton, FL, 432p., 1999.
- STOOPS, G. **Guidelines for analysis and description of soil and regolith thin sections**. Soil Science Society of America, Madison, Wi, 184p., 2003.
- STOOPS, G.; MARCELINO, V.; MEES, F. Micromorphological features and their relation to processes and classification: general guidelines and keys. In: STOOPS, G.; MARCELINO, V.; MEES, F. **Interpretation of micromorphological features of soils and regoliths**, pp.15-35, 2010.
- TACK, F.M.G. Trace Elements: general soil chemistry, principles and processes. In: HOODA, P.S. **Trace elements in soils**. Kingston University London, UK, 596p., 2010.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; FECHTER, H.; ALFEREZ, F. Quantitative relationships between soil color and hematite content. **Soil Sci.**, 136:354–358, 1983.
- TRUNZ, V. The influence of crystalline size on the apparent basal spacings of kaolinite. **Clays Clay Miner.**, 24:84-87, 1976.
- VERHEYE, W.; STOOPS, G. Micromorphological evidences for the identification of an argillic horizon in Terra Rossa soils. In: Rutherford, G.K. (Ed.), **Soil Microscopy**. Limestone Press, Kingston, Canada, pp. 817– 831, 1973.
- VIDAL-TORRADO, P.; MACIAS, F.; CALVO, R.; CARVALHO, S.G.; SILVA, A.C. Gênese de solos derivados de rochas ultramáficas serpentinizadas no sudoeste de Minas Gerais. **R. Bras. Ci. Solo**, 30:523-541, 2006.

WHITE, G.N.; DIXON, J.B. Iron and manganese distribution in nodules from a young Texas Vertisol. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 60:1254-1262, 1996.

WILDING, L.P.; FLACH, K.W. Micropedology and soil taxonomy. In: DOUGLAS, L.A. & THOMPSON, M.L., eds. **Soil micromorphology and soil classification**. Madison, Soil Science Society of America, p.1-16, 1985. (Special Publication, 15)

YAALON, D. H. Soils in the Mediterranean region: what makes them different? **Catena**, 28:157-169, 1997.

YEOMANS, J.C.; BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Comm. Soil Sci. Plant Analysis**, v.19, n.13, p.1467-1476, 1988.

ZELAZNY, L.W.; THOMAS, P.J.; LAWRENCE, C.L. Pyrophyllite-talc minerals. In: DIXON J.B. & SCHULZE, D.G., eds. **Soil mineralogy with environmental applications**. SSSA Books Series 7, Madison, Soil Science Society of America, p.415-430, 2002.

CAPITULO 3

COR, SUPERFÍCIE ESPECÍFICA E ALUMINOSSILICATOS DA ARGILA DE SOLOS INFLUENCIADOS POR ROCHAS CARBONÁTICAS NO NOROESTE FLUMINENSE

RESUMO

MESQUITA, Luiz Felipe. **Cor, superfície específica e aluminossilicatos da argila de solos influenciados por rochas carbonáticas no noroeste fluminense**. Viçosa: UFV, 2015. Cap.3, 31p. (Tese de Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas).

O objetivo deste estudo foi caracterizar a fração argila de solos sob influencia de rochas carbonáticas, através da cor, da superfície específica, bem como das suas características mineralógicas, dando ênfase aos aluminossilicatos. Para isso, foram selecionados dois Cambissolos Háplicos (P1, P2) e três Argissolos Vermelhos (P3, P4, P10). O P1, P2 e P4 foram coletados sobre calcário, o P3 sobre anfíbolito, e o P10 sobre gnaíse. As amostras de solos foram secas, peneiradas a 2 mm e submetidas à separação granulométrica. A fração argila ($< 2 \mu\text{m}$) foi coletada após remoção da fração areia e sedimentação da fração silte conforme a lei de Stokes. A fração argila foi subdividida em argila grossa (2-0,2 μm) e argila fina ($< 0,2 \mu\text{m}$), cuja separação foi realizada por centrifugações sucessivas. Após a preparação das amostras, as cores da argila (At), da argila grossa (Ag) e da argila fina (Af) foram identificadas na caderneta de Munsell. O matiz, valor e croma foram utilizados para o cálculo dos índices de avermelhamento de cada fração. A superfície específica da fração argila ($< 2 \mu\text{m}$) foi determinada pelos métodos de adsorção de H_2O e de N_2 . As amostras de argila ($< 2 \mu\text{m}$) foram submetidas à espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), entre 400 e 4000 cm^{-1} . A identificação dos argilominerais com estrutura 2:1 foi realizada por difração de raios x (DRX) das amostras após tratamento químico e térmico. Características como largura a meia altura (LMA_{001}) e o índice de assimetria (IA_{001}) da caulinita, foram analisadas por DRX em amostras de argila natural e em amostras de argila tratadas com diotionito-citrato-bicarbonato (DCB). A partir dos valores obtidos, calculou-se o diâmetro médio do cristal (DMC_{001}) e a superfície específica (SE_{ct}) da caulinita. A análise dos eixos “a” e “b” das partículas de caulinita foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). O grau de desordem estrutural da caulinita da fração argila ($< 2 \mu\text{m}$) foi avaliado por FTIR, e o da argila grossa (2-0,2 μm) e fina ($< 0,2 \mu\text{m}$) foram avaliados por DRX. A DRX sugere a presença de esmectitas e cloritas, com possibilidade de hidróxi na entrecamadas (2:1 HE). As caulinitas são pouco espessas, com área superficial média maior do que as geralmente observadas para este mineral. A LMA_{001} da caulinita foi menor na argila tratada com DCB, e maior nos solos derivados de calcário. O índice de cristalinidade da caulinita foi ligeiramente maior na argila grossa.

Palavras-chave: Mineralogia da argila; propriedades cristalográficas; esmectitas; Índices de cristalinidade de caulinita.

CHAPTER 3

COLOR, SPECIFIC SURFACE AND ALUMINOSILICATES OF SOIL CLAY UNDER INFLUENCE OF CARBONATIC ROCKS IN THE NORTHWESTERN OF THE STATE OF RIO DE JANEIRO

ABSTRACT

MESQUITA, Luiz Felipe. **Color, specific surface and aluminosilicates of soil clay under influence of carbonatic rocks in the northwestern of the State of Rio de Janeiro.** Viçosa: UFV, 2015. Ch.3, 31p. (PhD tesis - Soil Science and Plant Nutrition).

The aim of this study was to characterize the clay fraction of soils under the influence of carbonate rocks by color, specific surface area and their mineralogical characteristics, emphasizing the aluminosilicate. For this, we selected two Inceptisols (P1, P2) and three Ultisols (P3, P4, P10). The P1, P2 and P4 were collected on marble, P3 on amphibolite, and P10 on gneiss. Soil samples were dried, sieved to 2 mm and subjected to particle size separation. The clay fraction ($< 2 \mu\text{m}$) was collected after removal of sand fraction and sedimentation of silt fraction according to Stokes' law. The clay fraction was subdivided into coarse clay (2-0.2 μm) and fine clay ($< 0.2 \mu\text{m}$), whose separation was carried out by successive spins. After sample preparation, the colors of clay (At), coarse clay (Ag) and fine clay (Af) were identified in the Munsell soil Chart. Hue, value and chroma were used to calculate the redness index for each fraction. The specific surface of the clay fraction ($< 2 \mu\text{m}$) was determined by the method of adsorption of H_2O and N_2 . Clay samples ($< 2 \mu\text{m}$) were subjected to infrared spectroscopy in Fourier transform (FTIR), between 400 and 4000 cm^{-1} . The identification of clay minerals with structure 2:1 was carried out by X-ray diffraction (XRD) of the samples after chemical and thermal treatment. Features such as half-height width (LMA_{001}) and the asymmetry index (IA_{001}) of kaolinites were analyzed by XRD in samples of natural clay and clay treated with ditionite-citrate-bicarbonate (DCB). From the values obtained, we calculated the average crystal diameter (DMC_{001}) and specific surface (SE_{ct}) of kaolinite. The analysis of the axis "a" and "b" of kaolinite particles was performed by transmission electron microscopy (TEM). The degree of structural disorder of kaolinite clay fraction ($< 2 \mu\text{m}$) was evaluated by FTIR, and the coarse clay (2-0.2 μm) and fine clay ($< 0.2 \mu\text{m}$) were evaluated by XRD. The XRD suggests the presence of smectite and chlorite, with the possibility of hydroxy interlayer (2:1HE). The kaolinites are thin with mean surface area higher than usually observed for this mineral. The LMA_{001} of kaolinite was lower in the clay treated with DCB, and higher in soils derived of marble. The kaolinite index of crystallinity was slightly higher in the coarse clay.

Keywords: Clay mineralogy; crystallography properties; smectites; kaolinite index of crystallinity.

1. INTRODUÇÃO

Apesar de um número considerável de determinações diretas (qualitativas e quantitativas) de argilominerais no solo, ainda existem avanços a serem realizados, sobre a contribuição de determinados minerais na distinção das classes de solo em níveis categóricos mais baixos. Em geral, a fração argila dos solos sob influências carbonáticas é composta por proporção considerável de argilominerais 2:1 (Allen & Fanning, 1983; van Breemen & Buurman, 2002; Kampf & Curi, 2012). Entretanto, nos solos tropicais a ocorrência desses minerais é restrita, o que torna sua presença um importante atributo diagnóstico para a diferenciação taxonômica, mesmo em baixos teores.

Nos solos da região noroeste fluminense, é possível observar a movimentação de massa em alguns pontos dos horizontes sub superficiais, com formação de superfícies de fricção (slikensides) e, em alguns casos, um pequeno fendilhamento devido à contração das argilas nos períodos mais secos. Alguns trabalhos observaram solos carbonáticos com propriedades vérticas, mas com predomínio de caulinita na fração argila, em outras regiões do país (Oliveira et al., 1998; Embrapa, 1998). Na primeira Reunião de Classificação e Correlação de Solos (Embrapa, 1979), foram observados dois perfis de solos com predomínio de argilas expansivas sob influência carbonática, um dos poucos solos com esta feição descritos no Estado do Rio de Janeiro. Características similares também foram encontradas em solos carbonáticos dos Estados do ES (Panoso et al., 1978), porém sem observações mais pormenorizadas no campo da mineralogia.

Estudos anteriores revelaram a natureza caulínica dos solos desenvolvidos sobre calcário, anfíbolito e gnaisse, nesta região. Entretanto, argilominerais 2:1 e óxidos de ferro também foram citados como constituintes minerais acessórios desses solos. Nesse sentido, este capítulo tem por objetivo caracterizar a fração argila de solos sob influencia de rochas carbonáticas, através da cor, da superfície específica, bem como das suas características mineralógicas, dando ênfase aos aluminossilicatos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Descrição da área de estudo

O trabalho foi realizado na região noroeste do Estado do Rio de Janeiro (Figura 3.1), onde são comuns os afloramentos de rochas calcárias. O clima da região é definido como Aw tropical chuvoso de inverno seco, segundo Köppen (1948), com temperatura média anual de 24 °C e precipitação média anual de aproximadamente 1100 mm. A vegetação natural original é classificada como Floresta Estacional Semidecidual (IBGE, 2012), que foi substituída de forma aleatória por pastagens e culturas agrícolas após a ocupação antrópica. A unidade geomorfológica local é denominada Depressão Escalonada dos Rios Pomba-Muriaé, formada por morros isolados, colinas e vales encaixados (Dantas, 2001). As unidades de mapeamento dos solos da região são amplamente representadas por Argissolos Vermelhos eutróficos associados à Argissolos Vermelho-Amarelos eutróficos (Carvalho Filho et al., 2003). O embasamento litológico desta região é formado por mármore, anfibolitos e gnaisses, também conhecido como Domínio Italva (Duarte et al., 2012).



Figura 3.1. Localização da área de estudo.

2.2. Características dos solos

Os solos selecionados para o estudo são classificados como Cambissolo Háplico Tb eutrófico típico (P1, P2), Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico (P3, P4) e Argissolo Vermelho eutrófico abrupto (P10), de acordo com Embrapa (2013). Os perfis P1, P2 e P4 foram coletados sobre calcário, o P3 sobre anfibólito, e o P10 sobre gnaíse. Estes solos são bem drenados, pouco profundos, vermelhos, bem estruturados, argilosos, moderadamente ácidos a neutros, eutróficos, não carbonáticos e com atividade da argila variando de moderadamente baixa a média. Suas características físicas e químicas indicam solos de fertilidade elevada decorrente da reserva de nutrientes, mas susceptíveis à erosão caso não adotado técnicas de manejo conservacionistas, devido aos elevados teores de argila no horizonte sub superficial. As frações areia (2 - 0,05 mm) e silte (50 - 2 µm) são constituídas de quartzo e minerais alteráveis como feldspatos, hornblenda e talco. A fração argila (< 2 µm) é predominantemente caulínica, com traços de argilominerais 2:1 e óxidos de ferro. As principais características desses solos encontram-se resumidas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Características físicas e químicas dos perfis de solo utilizados no estudo.

Hor.	Prof. cm	Arg g kg ⁻¹	CaCO ₃ g kg ⁻¹	pH H ₂ O	T cmol _c dm ⁻³	V %	COT	Ki	Al ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		
										AS _{TFSA}	DCB _{arg}	OX _{arg}
(P1) Cambissolo Háplico Tb eutrófico típico, terço superior, 176 m de altitude.												
Ap	0-18	400	nd	6,56	12,3	81	2,5	1,84	3,39	51	84	9,4
Bi	48	420	nd	6,77	8,1	83	1,6	1,82	3,49	58	79	5,1
BC	80	440	nd	7,23	7,8	87	0,9	1,79	3,22	62	85	5,7
C	80+	350	nd	7,12	6,7	91	0,3	1,83	2,89	62	83	5,5
(P2) Cambissolo Háplico Tb eutrófico típico, terço médio, 102 m de altitude.												
Ap	0-28	420	nd	7,29	13,1	92	2,2	1,83	2,92	56	83	6,5
BA	53	430	nd	6,96	10,2	86	1,2	1,79	3,11	60	82	7,5
Bt	88	600	nd	7,05	10,1	87	0,7	1,88	3,02	63	85	7,3
Bi	115	410	nd	7,08	9,1	86	0,5	1,90	2,99	64	93	7,9
BC	147	320	nd	7,10	9,2	89	0,4	1,94	2,97	63	89	7,4
C	147+	280	nd	7,51	7,9	92	0,3	2,06	2,81	53	87	8,4
(P3) Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico, terço inferior, 83 m de altitude.												
Ap	0-29	540	nd	6,39	12,9	74	2,3	1,84	4,02	57	75	6,5
Bt	53	730	nd	6,66	9,1	77	1,0	1,73	3,69	85	74	3,9
BC	53+	730	nd	6,09	6,7	69	0,6	2,07	3,47	94	75	2,5
(P4) Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico, terço inferior, 72 m de altitude.												
Ap	0-57	590	nd	6,97	13,0	82	1,8	1,83	3,67	62	100	6,5
Bt1	104	670	nd	7,44	9,2	91	1,0	1,74	3,76	79	81	4,2
Bt2	104+	700	nd	7,32	9,8	92	0,7	1,82	4,45	73	80	2,7
(P10) Argissolo Vermelho eutrófico abrupto, terço inferior, 253 m de altitude.												
Ap	0-12	370	nd	6,23	11,6	57	3,9	1,90	4,09	33	64	9,3
A2	41	330	nd	6,01	9,0	44	1,6	1,81	3,59	42	57	7,4
BA	57	410	nd	6,03	6,9	51	0,9	1,71	4,32	44	75	6,1
Bt1	83	720	nd	6,31	6,7	57	0,9	1,58	5,10	61	74	3,9
Bt2	102	750	nd	6,06	4,6	61	0,6	1,73	5,27	65	70	4,1
Bt3	102+	720	nd	6,37	5,2	56	0,1	1,68	5,14	66	65	3,6

Arg - Argila (< 2 µm); CaCO₃ - Equivalente carbonato de cálcio; pH em água 1:2,5 (v/v); COT - Carbono orgânico total; CTC - Capacidade de troca de cátions à pH 7,0; V - Saturação por bases; Ki=(SiO₂/Al₂O₃) x 1,7; Al₂O₃/Fe₂O₃=(Al₂O₃/Fe₂O₃) x 1,57; AS_{TFSA} - Óxidos de ferro extraídos por ataque sulfúrico da terra fina seca ao ar; DCB_{arg} - Óxidos de ferro extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato da argila; OX_{arg} - Óxidos de ferro extraídos por oxalato de amônio da argila.

2.3. Preparo das amostras

As amostras de solo foram secas em temperatura ambiente (± 25 °C), destorroadas e passadas em peneira com malha de 2 mm de abertura, para a obtenção terra fina seca ao ar (TFSA). Amostras contendo 10 g de TFSA foram submetidas a tratamento químico (NaClO 10% v/v) para destruição da matéria orgânica, de acordo com Anderson (1963). As amostras foram tratadas com NaOH 0,1 mol L⁻¹ e agitação vertical por 24 horas, para dispersão das partículas. A fração areia foi retida em peneira com malha de 0,05 mm de abertura, e as frações argila e silte foram transferidas, via úmida, para provetas de 2.000 mL. A fração argila (< 2 μ m) foi coletada após sedimentação da fração silte em temperatura ambiente conforme lei de Stokes. A fração argila foi subdividida em argila grossa (2 - 0,2 μ m) e argila fina (< 0,2 μ m), cuja separação foi realizada por centrifugações sucessivas de uma solução contendo argila (< 2 μ m) dispersa, a 3000 rpm, conforme descrito em Jackson (1969) (Anexo 5). No presente estudo, o termo “argila natural” será atribuído as amostras que sofreram, apenas, tratamento químico para dispersão e destruição da matéria orgânica. Após a preparação das amostras, as cores da argila (At), argila grossa (Ag) e argila fina (Af) foram identificadas na caderneta de Munsell. O matiz, valor e croma foi utilizado para o calculo dos índices de avermelhamento de cada fração, segundo Torrent et al. (1983) e Santana (1984).

2.4. Superfície específica

A superfície específica da fração argila (< 2 μ m) foi determinada em amostras pulverizadas, após tratamento com hipoclorito de sódio para a destruição da matéria orgânica (Anderson, 1963), pelo método da adsorção do vapor d'água (Quirk, 1955), e pelo método da adsorção de gás (Brunauer, Emmett & Teller, 1938).

O método de adsorção do vapor d'água consistiu na desidratação da amostra (1 g) com P₂O₅ em dessecador, a 20 % de umidade relativa, em temperatura ambiente (± 25 °C), durante 10 dias consecutivos. Após esse período, as amostras foram pesadas em balança de precisão e submetidas à hidratação com acetato de potássio, sob as mesmas condições de umidade e temperatura, por mais 10 dias. A diferença de peso equivale à massa de água adsorvida na superfície das partículas, nessas condições de umidade e temperatura. Para o calculo da superfície específica, considera-se que a água é adsorvida numa camada monomolecular, e que cada miligrama (mg) ocupa uma área de 3,6 m².

O método de adsorção de gás consistiu na aplicação de um gás adsorvente, entre 0,05 < P/P₀ < 0,35 de pressão relativa, em recipiente vedado, contendo amostra de peso conhecido (0,2 g), para calcular a superfície específica pelas equações de BET (1938). No

presente estudo, a superfície específica por adsorção de gás foi determinada em equipamento Quantachrome NOVA, utilizando como gás adsorvente o nitrogênio (N₂).

2.5. Espectroscopia no infravermelho (IR)

Amostras de aproximadamente 3 mg de argila (< 2 μm), secas e pulverizadas, foram misturadas a 200 mg de KBr em gral de ágata e prensadas a aproximadamente 15 ton. cm⁻², sob vácuo, para a obtenção de pastilhas com 13 mm de diâmetro e aproximadamente 2 mm de espessura. Após o preparo, as pastilhas foram irradiadas entre 400 e 4000 cm⁻¹, por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), de 8 varreduras e resolução espectral de 4 cm⁻¹, em equipamento Perkin Elmer spectrum 1000, à temperatura ambiente (±25 °C).

2.6. Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X foi realizada em equipamento PANalytical (X'Pert Pro), com goniômetro vertical, radiação CoKα, operado a 0,02 °2θ s⁻¹, 40 kV e 30 mA.

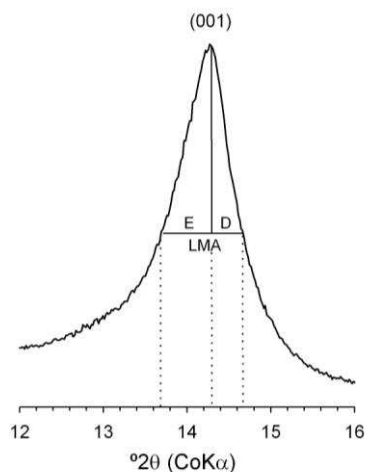
2.6.1. Argilominerais com estrutura 2:1

A identificação dos argilominerais com estrutura 2:1 foi realizada a partir da alteração, ou não, do plano de reflexão basal d(001), obtido por DRX após tratamento químico e térmico. Os difratogramas foram obtidos entre 4 e 12 °2θ, em amostras de argila (< 2 μm) tratada com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) 0,3 mol L⁻¹ (Mehra & Jackson, 1960), orientadas sobre lâmina de vidro pelo método do esfregaço, e: (a) saturadas com K e secas ao ar (K25°C); (b) saturadas com K e aquecida a 350 (K350°C); (c) saturadas com K e aquecida a 550 °C (K550°C); (d) saturadas com Mg e secas ao ar (Mg25°C); (e) saturadas com Mg e solvatada com glicerol (MgG125°C).

2.6.2. Caulinita

As características mineralógicas da caulinita foram analisadas a partir do plano de reflexão (001), obtido por DRX em amostras de argila natural e em amostras de argila desferrificadas com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) 0,3 mol L⁻¹ (Mehra & Jackson, 1960). As amostras foram orientadas sobre lâmina de vidro por esfregaço, e ajustadas com base no plano de reflexão (100) do quartzo (SiO₂). A largura a meia altura (LMA) do plano de reflexão (001), foi determinada utilizando o valor basal (background) dos difratogramas,

entre 4 e 50 °2θ (Anexo 5). O índice de assimetria (IA₀₀₁) proposto por Singh & Gilkes (1992), utilizado para a identificação de camadas de argilominerais 2:1 associadas à caulinita, foi calculado com a LMA₀₀₁, dividindo o pico ao meio a partir do cume, conforme apresentado a seguir:



$$IA_{001} = \frac{(E - D)}{(E + D)} \quad [2.1]$$

onde: IA₀₀₁ = índice de assimetria da caulinita na direção perpendicular ao plano de reflexão (001); E = porção esquerda da largura a meia altura (LMA), em °2θ; D = porção direita da largura a meia altura(LMA), em °2θ.

A partir dos valores da LMA₀₀₁, a dimensão média dos cristais de caulinita (DMC₀₀₁), referente ao eixo “c”, foi calculada pela equação de Scherrer (Klug & Alexander, 1974), conforme apresentado a seguir:

$$DMC_{001} = \frac{K \times \lambda \times 57,3}{\beta \times \cos \theta} \quad [2.2]$$

onde: DMC₀₀₁ = dimensão média dos cristais de caulinita na direção perpendicular ao plano de reflexão (001), em nm; K = 0,9 (constante, referente ao fator de cristalinidade); λ = comprimento de onda do elemento utilizado para radiação, CoKα (0,178897 nm); 57,3 = fator de conversão de graus para radianos; β = (LMA₀₀₁ da caulinita) - (LMA₁₀₀ do quartzo).

O número médio de camadas empilhadas (NMC) foi obtido dividindo o DMC₀₀₁ pelo valor do plano de reflexão (001). As etapas do calculo da superfície específica da caulinita (SE_{Ct}), a partir de difratogramas de raios-X, foram descritas em detalhes por Ker (1995) e Resende et al. (2011). A SE_{Ct} foi calculada com base na área de um cilindro, como apresentado a seguir:

$$SE_{ct} = \frac{2 \times h}{rhD} \times 10^3 \quad [2.3]$$

onde: SE_{Ct} = superfície específica da caulinita; r = raio¹ da partícula, em nm (fixado em 100 nm), h = espessura perpendicular ao plano de reflexão (001), em nm; e D = densidade da caulinita, em $g\ cm^{-3}$ (fixado em $2,63\ g\ cm^{-3}$).

2.7. Microscopia eletrônica

Para análise dos eixos “a” e “b” das partículas de caulinita, amostras da argila (< 2 μ m) foram analisadas por microscopia eletrônica. As amostras de argila foram submetidas a 5 minutos de dispersão por ultrassom em água, e aplicadas por meio de gotas sobre micro telas (grid) de cobre. Após secas por 24 h a 40 °C, as micro-telas foram mantidas em dessecador por 48 h, cobertas por um filme de carbono, e analisadas em microscópio eletrônico de transmissão (MET), Zeiss modelo EM 109.

2.8. Desordem estrutural da caulinita

O grau de desordem estrutural da caulinita da fração argila (< 2 μ m) foi avaliado por meio dos espectros no infravermelho, através de índices de cristalinidade (ICIR). O ICIR foi determinado de forma empírica, segundo Madejová et al. (1997), e numérica, segundo Neal & Worrall (1977). O método empírico é baseado na resolução e na intensidade relativa das bandas de estiramento (ν) e deformação angular (δ) dos grupos OH, sendo as amostras classificadas em ordenadas², parcialmente ordenadas³ ou pouco ordenadas⁴. O método numérico é baseado em dois índices de cristalinidade, ICIR₁ e ICIR₂, calculados a partir da intensidade de bandas de vibração selecionadas no espectro de infravermelho, conforme as equações a seguir:

$$ICIR_1 = I(\nu_1)/I(\delta_3) \quad [2.4]$$

$$ICIR_2 = I(\nu_4)/I(\nu_1) \quad [2.5]$$

onde: $I(\nu_1)$ = intensidade da banda $3695\ cm^{-1}$; $I(\delta_3)$ = intensidade da banda $912\ cm^{-1}$; e $I(\nu_4)$ intensidade da banda $3620\ cm^{-1}$.

O grau de desordem estrutural da caulinita, nas frações argila grossa (2 - 0,2 μ m) e argila fina (< 0,2 μ m), foi determinado por DRX em amostras não orientadas (método do pó), através do índice de cristalinidade proposto por Hughes & Brown (1979). Este método é

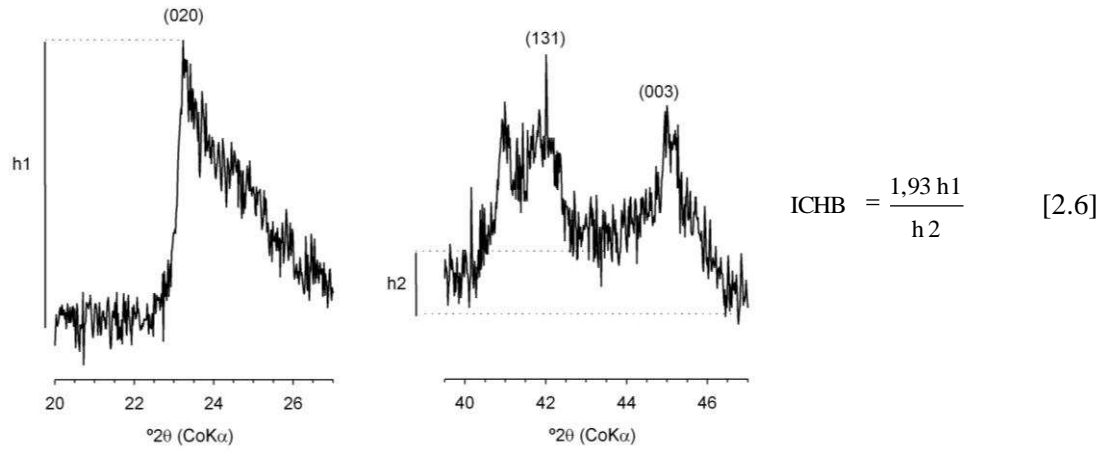
¹ O valor do raio da partícula de caulinita, adotado neste trabalho, foi estipulado a partir da média dos valores das dimensões a e b, observados em amostras de argila grossa (2-0,2 μ m) e fina (< 0,2 μ m) dos solos em estudo, através de micrografias obtidas em microscópio eletrônico de transmissão (MET).

² As bandas de (ν) e (δ) dos grupos OH são claramente identificadas.

³ As bandas 3670 , 3650 e $938\ cm^{-1}$ são identificadas, mas apresentam intensidade baixa.

⁴ Apenas uma banda próxima de $3660\ cm^{-1}$, ou inflexões próximas de 3670 , 3650 e $938\ cm^{-1}$.

reconhecido por ter sido desenvolvido em caulinitas de solo, utilizando a relação da altura do plano de reflexão (020) com a altura da linha de base (background) entre os planos de reflexão (131) e (003), conforme apresentado a seguir:



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Cor e superfície específica

As cores da fração argila total ($< 2 \mu\text{m}$), argila grossa ($2-0,2 \mu\text{m}$) e argila fina ($< 0,2 \mu\text{m}$) estão apresentadas na Tabela 3.2. A fração argila total apresentou coloração mais avermelhada, com variação do matiz entre 2,5 YR e 5 YR, enquanto as frações argila grossa e argila fina apresentaram maior influência de cores amareladas, com matizes variando entre 2,5 YR e 7,5 YR (Tabela 3.2). Segundo Krishna Murti & Satyanarayana (1971), o matiz do solo é influenciado pelos óxidos de ferro e de titânio. Solos com goethita e livres de hematita são, em geral, bruno-amarelados com matiz entre 10 YR e 2,5 Y, mas se a hematita está presente, o solo normalmente é avermelhado com matiz 7,5 YR ou mais vermelho (Kämpf & Schwertmann, 1983). Fontes & Carvalho (2005) observaram que o matiz e croma, em conjunto, podem dar uma idéia da quantidade relativa de hematita ou goethita presente em solos tropicais altamente intemperizados.

O valor e croma da fração argila apresentaram tonalidades definidas entre 4 e 8, provavelmente devido à menor influência da matéria orgânica que geralmente reduz o valor entre 2 e 4, uma vez que o processo de separação da fração argila, foi realizado após tratamento com hipoclorito de sódio (NaClO) para destruição e remoção da matéria orgânica. Este processo favorece a remoção das frações de carbono solúveis em água e purifica o material argiloso remanescente, como sugerido pela homogeneidade no matiz, valor e croma das frações argila entre os horizontes A e B (Tabela 3.2). Fontes & Carvalho (2005) observaram que o valor está diretamente relacionado ao teor de matéria orgânica em solos mais goetíticos, mas não em solos hematíticos.

Os índices de avermelhamento, apresentados na Tabela 3.2, visam transformar a notação da cor Munsell em um único número (Hurst, 1977), que podem refletir o teor e o tipo de óxidos de ferro presente (Fontes & Carvalho, 2005). Os resultados sugerem diferenças entre as frações de argila total, argila grossa e argila fina, com maiores valores,

Tabela 3.2. Cor, taxa de avermelhamento (RR), fator de avermelhamento (RF) das frações argila total (At), argila grossa (Ag) e argila fina (Af), e superfície específica da fração argila total (SE_{arg}).

Hor.	Cor (Munsell)			RR ^{1/}			RF ^{2/}			SE _{arg}	
	At	Ag	Af	At	Ag	Af	At	Ag	Af	H ₂ O -- m ² g ⁻¹ --	N ₂
(P1) Cambissolo Háptico Tb eutrófico típico, terço superior, 176 m de altitude.											
Ap	2,5 YR 4/6	5 YR 5/7	5 YR 5/6	11,3	7,0	6,0	9,0	6,4	6,2	69	53
Bi	2,5 YR 5/7	5 YR 5/8	5 YR 5/7	10,5	8,0	7,0	8,9	6,6	6,4	66	61
BC	2,5 YR 5/8	5 YR 5/8	5 YR 5/7	12,0	8,0	7,0	9,1	6,6	6,4	67	-
C	2,5 YR 5/8	5 YR 6/8	5 YR 5/8	12,0	6,7	8,0	9,1	6,3	6,6	67	67
(P2) Cambissolo Háptico Tb eutrófico típico, terço médio, 102 m de altitude.											
Ap	2,5 YR 4/6	5 YR 5/7	2,5 YR 4/6	11,3	7,0	11,3	9,0	6,4	9,0	68	52
BA	2,5 YR 4/7	5 YR 5/8	2,5 YR 4/7	13,1	8,0	13,1	9,3	6,6	9,3	64	-
Bt	2,5 YR 4/8	5 YR 5/8	2,5 YR 4/8	15,0	8,0	15,0	9,5	6,6	9,5	62	-
Bi	2,5 YR 4/8	5 YR 5/8	2,5 YR 5/6	15,0	8,0	9,0	9,5	6,6	8,7	66	66
BC	2,5 YR 4/8	5 YR 6/8	2,5 YR 5/7	15,0	6,7	10,5	9,5	6,3	8,9	63	-
C	2,5 YR 4/8	5 YR 6/8	2,5 YR 5/8	15,0	6,7	12,0	9,5	6,3	9,1	65	38
(P3) Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico, terço inferior, 83 m de altitude.											
Ap	5 YR 6/8	7,5 YR 7/5	7,5 YR 5/8	6,7	1,8	4,0	6,3	3,2	4,1	57	54
Bt	5 YR 6/8	7,5 YR 7/6	7,5 YR 6/8	6,7	2,1	3,3	6,3	3,4	3,8	50	63
BC	5 YR 7/7	7,5 YR 7/6	7,5 YR 6/8	5,0	2,1	3,3	6,0	3,4	3,8	53	66
(P4) Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico, terço inferior, 72 m de altitude.											
Ap	2,5 YR 4/7	5 YR 6/8	2,5 YR 4/6	13,1	6,7	11,3	9,3	6,3	9,0	56	63
Bt1	2,5 YR 4/8	5 YR 6/8	2,5 YR 5/7	15,0	6,7	10,5	9,5	6,3	8,9	90	69
Bt2	2,5 YR 5/8	5 YR 7/8	2,5 YR 5/7	12,0	5,7	10,5	9,1	6,1	8,9	46	68
(P10) Argissolo Vermelho eutrófico abruptico, terço inferior, 253 m de altitude.											
Ap	7,5 YR 5/7	7,5 YR 7/4	7,5 YR 4/4	3,5	1,4	2,5	3,9	3,1	3,5	32	43
A2	7,5 YR 6/8	7,5 YR 7/5	7,5 YR 4/6	3,3	1,8	3,8	3,8	3,2	4,0	38	-
BA	7,5 YR 6/8	7,5 YR 7/6	7,5 YR 5/6	3,3	2,1	3,0	3,8	3,4	3,7	33	-
Bt1	7,5 YR 7/8	7,5 YR 7/7	5 YR 6/8	2,9	2,5	6,7	3,6	3,5	6,3	33	-
Bt2	7,5 YR 7/8	7,5 YR 7/7	5 YR 6/8	2,9	2,5	6,7	3,6	3,5	6,3	32	73
Bt3	5 YR 6/8	5 YR 7/7	5 YR 7/8	6,7	5,0	5,7	6,3	6,0	6,1	33	74

^{1/} RR = (10 - H) x C/V, onde RR = Redness rating, H = Matiz, C = Cromo e V = Valor, segundo Torrent et al. (1983).

^{2/} RF = (10 - H) + C/V, onde RF = Redness factor, H = Matiz, C = Cromo e V = Valor, segundo Santana (1984).

tanto da taxa de avermelhamento (RR) quanto do fator de avermelhamento (RF), encontrados na seguinte ordem: argila total > argila fina > argila grossa (Tabela 3.2).

Em relação ao material de origem, os solos derivados de calcário (P1, P2, P4) apresentaram índices de avermelhamento (RR e RF) ligeiramente superiores aos dos solos derivados de anfibólito (P3) e gnaiss (P10) (Tabela 3.2). Isso se deve a maior capacidade de drenagem interna das rochas calcárias nas unidades São Joaquim (NP3itsj) e Macuco (NP3itma), quando comparado a áreas de rochas mais compactas como os gnaisses da unidade Serra da Prata (NP3itsp) e anfibólitos (NP3itan). Segundo Schwertmann & Taylor (1989), a cor vermelha é uma característica comum em solos bem drenados desenvolvidos a partir de rochas carbonáticas e denota a presença de óxidos de ferro, cujas formas predominantes são goethita e hematita, em solos desta natureza (Loeppert, 1988).

A superfície específica da fração argila (SE_{arg}) apresentou resultados mais homogêneos pelo método de adsorção do vapor d'água (Quirk, 1955) quando comparado

com o método de adsorção do N₂ (Brunauer, Emmett & Teller, 1938) (Tabela 3.2). O método do vapor d'água tende a fornecer resultados mais homogêneos em função da condução da análise, realizada de forma conjunta para um grande número de amostras sob a mesma atmosfera, o que por outro lado não é possível pelo método do N₂, uma vez que cada amostra é submetida à pressão e vácuo individualmente. Os valores da SE_{arg} variaram entre 32 e 90 m² g⁻¹ pelo método do vapor d'água, e entre 38 e 74 m² g⁻¹ pelo método do N₂ (Tabela 3.2), com algumas diferenças entre os dois métodos utilizados. Estes resultados estão de acordo com os valores de SE_{arg} de outros solos da região sudeste e nordeste do Brasil (Grohmann, 1972; Benevenuto, 1983; Melo et al., 2002; Rolim Neto et al., 2004; Corrêa et al., 2008).

Os resultados da SE_{arg} foram ligeiramente maiores nos Cambissolos (P1, P2), pelo método vapor d'água, com média de 66 ± 2 m² g⁻¹, quando comparado a média de 46 ± 17 m² g⁻¹ encontrada nos Argissolos (P3, P4, P10). Esse resultado também foi observado por Rolim Neto et al. (2004), que atribuíram à presença de óxidos de ferro de menor cristalinidade em Cambissolos derivados de tufito. Observa-se ainda que o Argissolo (P10), derivado do gnaiss na unidade Serra da Prata (NP3itsp), apresentou os menores valores de SE_{arg} entre os solos estudados, com media de 34 ± 2 m² g⁻¹ pelo método do vapor d'água (Tabela 3.2), sugerindo uma mineralogia de natureza caulínica, uma vez que os valores da SE_{arg} deste mineral variam entre 10-50 m² g⁻¹ (Grohmann, 1972; Melo et al., 2002; Corrêa et al., 2008).

3.2. Espectros de infravermelho

Os espectros de infravermelho (IR) da fração argila natural, extraída dos horizontes A e B dos solos do Domínio Italva, foram separados em duas regiões, uma entre 3750 e 3500 cm⁻¹, referente às vibrações de ligações das hidroxilas (OH), e outra entre 1150 e 400 cm⁻¹, referente às vibrações de ligações dos grupos silanol e aluminol, conforme apresentado na Figura 3.2. As vibrações que resultam em alteração no comprimento das ligações O-H são denominadas de estiramentos “v” e, aquelas que resultam na variação do ângulo das ligações H-O-H, são denominadas de deformação angular “δ” (Farmer, 1974). De maneira geral, todas as amostras analisadas, em ambos os horizontes (A e B), apresentaram as bandas de vibração 3697, 3647, 3620, 1101, 1034, 912, 793, 751, 693, 537, 469 e 430 cm⁻¹, variando apenas na intensidade entre elas. Essas bandas são características da estrutura da caulinita (Parker, 1969; Russel & Fraser, 1994).

Como mencionado, a caulinita é o principal mineral da fração argila dos solos derivados de calcário, anfibolito e gnaiss do Domínio Italva, noroeste do Estado do Rio de Janeiro. Dessa forma, a análise dos espectros de infravermelho pode produzir informações relevantes sobre características mineralógicas da caulinita presente na fração argila desses

solos. Segundo Farmer (1974), o espectro de infravermelho característico da caulinita apresenta bandas em 3697 e 3647 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento (ν) dos grupos OH no exterior e na superfície dos cristais, enquanto a banda 3620 corresponde ao estiramento (ν) dos grupos OH no interior do cristal. As bandas 1101 e 1034 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento (ν) da ligação Si-O, enquanto a banda 912 cm^{-1} está relacionada a deformação angular (δ) da ligação Al-OH no interior do cristal. As bandas 537, 469 e 430 cm^{-1} estão relacionadas às deformações das ligações Al-O-Si, Si-O-Si e Si-O, respectivamente.

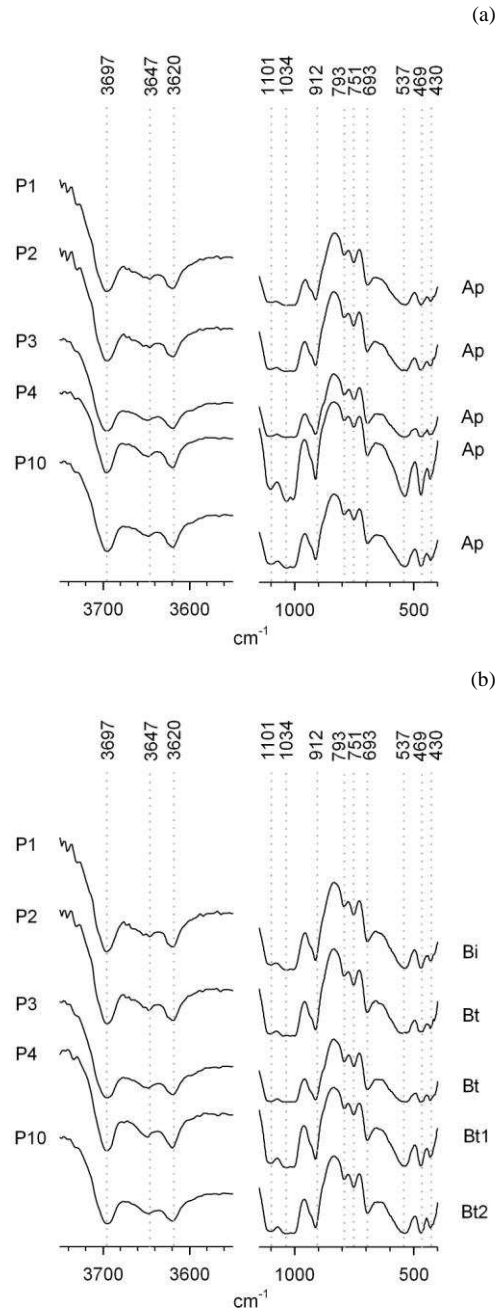


Figura 3.2. Espectros de infravermelho (FTIR) da fração argila dos solos (em transmitância) de amostras dos horizontes A (a) e B (b).

3.3. Difração de raios-x

3.3.1. Argilominerais com estrutura 2:1

Os difratogramas de raios X da fração de argila utilizados para identificação dos argilominerais com estrutura 2:1, estão apresentados na Figura 3.3. Observa-se que a saturação com potássio seguido de tratamento térmico (K25°C; K330°C; K550°C), e com magnésio (Mg25°C) seguido de solvatação com glicerol (MgG125°C), promoveu alteração na distância basal d(001) dos argilominerais 2:1 da maioria das amostras (Figura 3.3). A baixa intensidade da reflexão (001) na amostras saturadas com K e Mg, reforça os resultados observados nos difratogramas da argila natural (Capítulo 2), onde os argilominerais 2:1 também foram identificados por picos com baixa intensidade de reflexão (Figuras 2.6).

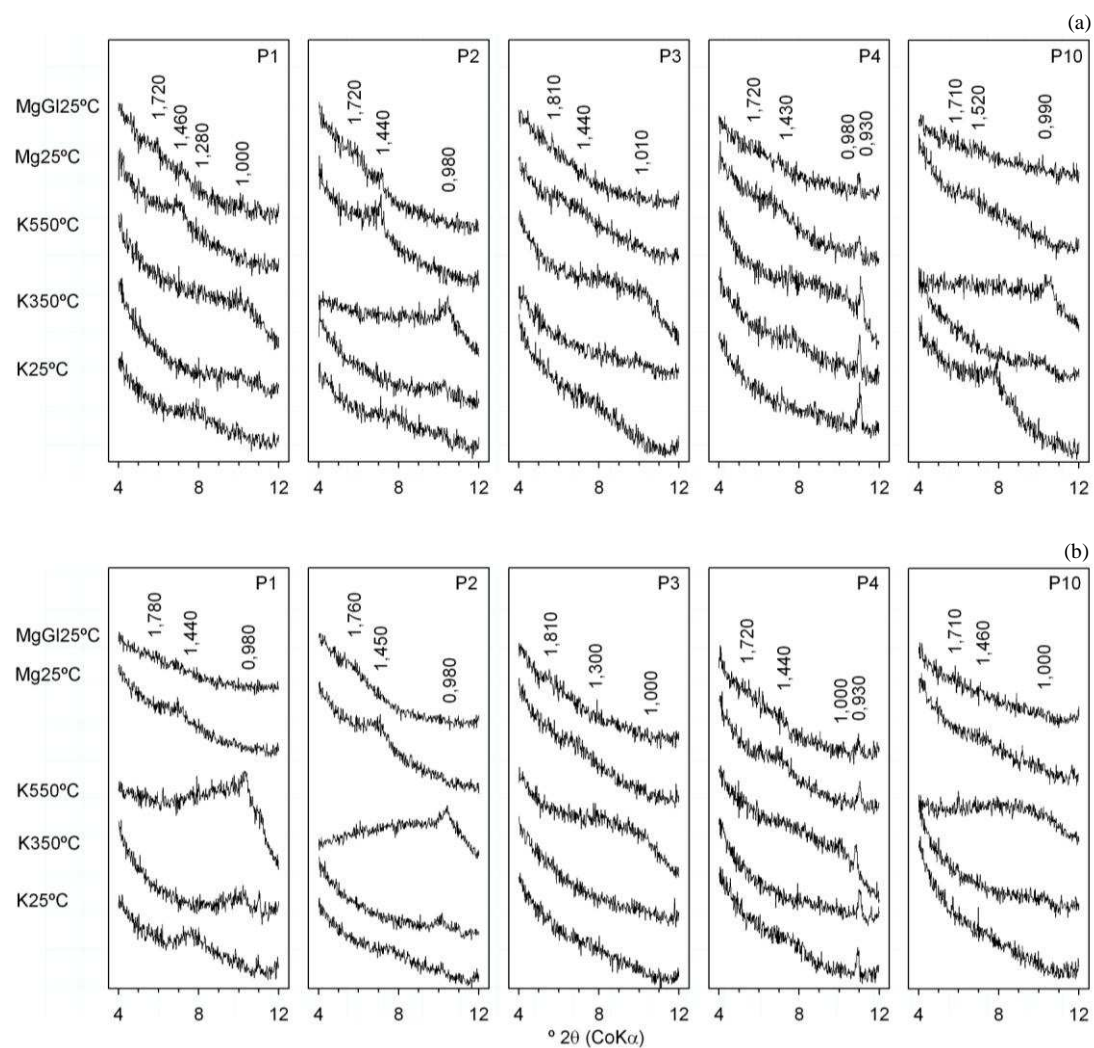


Figura 3.3. Difratogramas de raios-X da argila, em amostras saturadas com potássio (K25°C) e aquecidas (K350°C, K550°C), saturadas com magnésio (Mg25°C) e solvatadas com glicerol (MgG125°C), do horizonte A (a) e do horizonte B (b). A distância basal d(001) é dada em nanômetros (nm).

Entre os solos analisados, a reflexão (001) apresentou maior intensidade nos difratogramas dos Cambissolos Háplicos (P1, P2), sobretudo no horizonte B (Figura 3.3). Este padrão também foi observado para a superfície específica da argila (SEarg) e para atividade da argila (CTCr) dos Cambissolos Háplicos (P1, P2), sugerindo maior participação dos argilominerais 2:1 na fração argila dos solos com menor desenvolvimento pedogenético derivados de calcário nesta região. Em razão da sua maior susceptibilidade à transformação e/ou à dissolução, os argilominerais 2:1 não são abundantes em ambientes tropicais bem drenados, predominando apenas em condições específicas, como em solos associados à climas áridos ou semiáridos, ou em solos com condições de drenagem deficiente, ou ainda, em solos pouco desenvolvidos (Azevedo et al., 2012).

O d(001) das amostras saturadas com K, colapsou para 0,980-1,010 nm após aquecimento a 350 °C e 550 °C, em ambos os horizontes (Figura 3.3), caracterizando a presença de argilominerais 2:1 expansíveis nestes solos. Em alguns perfis, a intensidade do d(001) dos argilominerais 2:1, nas amostras saturadas com K, foi mascarada pelo d(010) do mineral talco, principalmente no P4, onde a reflexão basal deste mineral manteve-se mesmo após aquecimento a 550 °C (Figura 3.3). Observa-se ainda colapso parcial e reflexões assimétricas do d(001) de algumas amostras, o que pode indicar a presença de hidróxi nas entrecamadas dos argilominerais 2:1 (2:1 HE).

A diferenciação dos argilominerais 2:1 expansíveis, como esmectitas e vermiculitas, foi realizada a partir das amostras saturadas com magnésio (Mg25°C). Em algumas amostras, o d(001) expandiu-se de 1,28-1,44 nm para 1,72-1,81 nm após a solvatação com glicerol (MgGI25°C), devido a presença de esmectitas (Figura 3.3). Embora as esmectitas apresentem reflexão a 1,4 nm quando saturadas com Mg, a beidelita mantém um reflexo em 1,4 nm após solvatação com glicerol, enquanto a montmorilonita expande a 1,8 nm (Azevedo & Vidal-Torrado, 2009).

Nos P1, P3 e P4, a reflexão basal d(001) permaneceu com 1,440 nm, mesmo após aquecimento a 550 °C das amostras saturadas com K, sugerindo a presença de clorita, uma vez que a ocorrência deste mineral foi indicada pelo d(003) de 0,473 nm em amostras de argila (Capítulo 2). Além do d(001) entre 1,72 e 1,81 nm, os perfis P1, P3 e P4 apresentam também reflexão entre 1,28 e 1,44 nm após solvatação com glicerol (MgGI25°C). Esta reflexão poderia ser atribuída à presença da beidelita, uma vez que esta esmectita expande-se somente após tratamento com etilenoglicol. Entretanto, a clorita não apresenta expansão do espaçamento basal após solvatação com glicerol, o que pode levar a uma identificação incorreta destes dois minerais. Há que se considerar, ainda, a possibilidade da presença de hidróxi nas entrecamadas dos argilominerais 2:1.

3.3.2. Caulinita

As características cristalográficas da caulinita determinadas por DRX da fração argila estão apresentadas na Tabela 3.3. A média dos valores de $d(001)$, na argila natural e desferrificada, foram de 0,723 e 0,724 nm, respectivamente. Estes resultados apresentaram pequena variação com o aumento da profundidade em cada perfil de solo. Entretanto, a intensidade das reflexões basais (001) e (002) da caulinita foi visivelmente maior nas amostras tratadas com DCB (Figura 3.4). As variações do $d(001)$ da caulinita são atribuídas tanto à entrada de Fe e outros elementos em sua estrutura (Melo et al., 2002), quanto à interstratificação com argilominerais 2:1 (Singh & Gilkes, 1992).

Tabela 3.3. Distância interplanar $d(001)$, largura à meia altura (LMA_{001}), índice de assimetria¹ (IA_{001}), diâmetro médio do cristal² (DMC_{001}), número médio de camadas³ (NMC) e superfície específica⁴ (SE_{Ct}) da caulinita da argila natural e desferrificada⁵.

Hor	Argila natural						Argila desferrificada					
	d (001)	LMA (001)	IA (001)	DMC (001)	NMC	SE_{Ct}	d (001)	LMA (001)	IA	DMC (001)	NMC	SE_{Ct}
	nm	°2 θ		nm		m ² g ⁻¹	nm	°2 θ		nm		m ² g ⁻¹
(P1) Cambissolo Háptico Tb eutrófico típico, terço superior, 176 m de altitude.												
Ap	0,723	1,148	0,22	9,33	13	89,1	0,721	0,879	0,19	12,79	18	67,1
Bi	0,724	1,052	0,13	10,33	14	81,2	0,721	0,880	0,27	12,77	18	67,1
BC	0,717	1,054	0,31	10,31	14	81,4	0,723	0,920	0,32	12,11	17	70,4
C	0,722	1,368	0,28	7,65	11	107,1	0,720	0,941	0,28	11,78	16	72,1
(P2) Cambissolo Háptico Tb eutrófico típico, terço médio, 102 m de altitude.												
Ap	0,723	1,242	0,26	8,53	12	96,8	0,728	0,971	0,17	11,35	16	74,6
BA	0,729	1,392	0,09	7,50	10	109,0	0,721	0,897	0,18	12,48	17	68,5
Bt	0,728	1,548	0,20	6,66	9	121,8	0,721	0,940	0,20	11,80	16	72,1
Bi	0,724	1,078	0,19	10,04	14	83,3	0,723	0,968	0,23	11,39	16	74,3
BC	0,724	1,314	0,24	8,00	11	102,6	0,721	0,933	0,20	11,90	17	71,5
C	0,723	1,120	0,23	9,60	13	86,8	0,720	0,999	0,22	10,98	15	76,9
(P3) Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico, terço inferior, 83 m de altitude.												
Ap	0,723	0,803	0,10	14,28	20	60,9	0,722	0,737	0,07	15,89	22	55,5
Bt	0,724	0,826	0,07	13,79	19	62,7	7,334	0,771	0,09	15,02	20	58,2
BC	0,723	0,954	0,14	11,59	16	73,2	0,725	0,749	0,01	15,57	21	56,4
(P4) Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico, terço inferior, 72 m de altitude.												
Ap	0,724	1,152	0,17	9,30	13	89,4	0,745	0,932	0,09	11,91	16	71,4
Bt1	0,723	1,018	0,22	10,74	15	78,4	0,721	0,906	0,18	12,33	17	69,3
Bt2	0,728	1,038	0,19	10,50	14	80,0	0,729	0,923	0,09	12,06	17	70,7
(P10) Argissolo Vermelho eutrófico abruptico, terço inferior, 253 m de altitude.												
Ap	0,718	0,738	0,14	15,87	22	55,5	0,719	0,718	0,14	16,43	23	53,9
A2	0,722	0,781	0,11	14,78	20	59,1	0,720	0,880	0,25	12,77	18	67,1
BA	0,719	0,737	0,16	15,89	22	55,5	0,720	0,704	0,13	16,84	23	52,8
Bt1	7,218	0,818	0,07	13,96	19	62,1	0,720	0,742	0,13	15,76	22	55,9
Bt2	0,729	0,931	0,15	11,93	16	71,3	0,720	0,760	0,11	15,29	21	57,3
Bt3	0,724	1,062	0,13	10,22	14	82,0	0,725	0,764	0,09	15,19	21	57,7

¹ segundo Singh & Gilkes (1992); ² segundo Klug & Alexander (1974); ³ $NMC = DMC_{001}/d_{001}$; ⁴ segundo Resende et al. (2011), considerando a forma cilíndrica, raio = 100 nm e densidade = 2,63 g cm⁻³; ⁵ Argila tratada com ditonito-citrato-bicarbonato conforme Mehra & Jackson (1960).

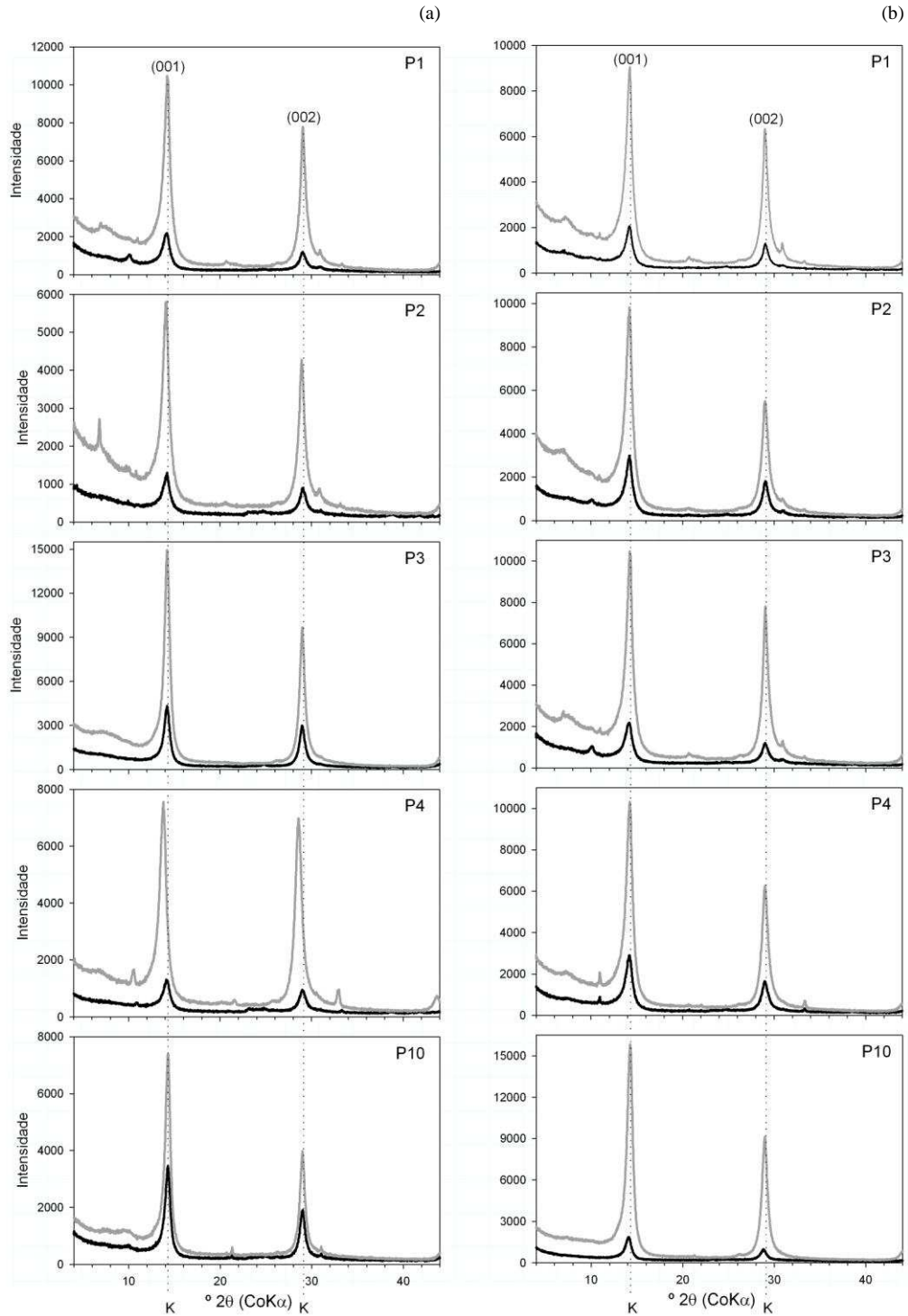


Figura 3.4. Difratogramas de raios-X da argila natural (linha preta) e da argila desferrificada (linha cinza), em amostras do horizonte A (a) e do horizonte B (b). K - Caulinita.

Observa-se que a argila natural apresenta maiores valores da LMA_{001} em relação à argila desferrificada, com média geral de 1,043 e 0,858 $^{\circ}2\theta$, respectivamente (Tabela 3.3). Em relação ao material de origem, os solos derivados de calcário (P1, P2, P4) apresentaram

os maiores valores da LMA_{001} , para a argila natural e desferrificada, em relação aos demais materiais de origem. A LMA_{001} da argila natural apresentou correlação significativa com os índices de avermelhamento (RR) da argila total ($r=0,78$, $p\text{-value} < 0,001$), da argila grossa ($r=0,82$, $p\text{-value} < 0,001$) e da argila fina ($r=0,83$, $p\text{-value} < 0,001$), assim como a LMA_{001} da argila, natural e desferrificada, apresentou correlação significativa com os valores de Al_2O_3/Fe_2O_3 obtidos pelo ataque sulfúrico da terra fina ($r=-0,59$, $p\text{-value} < 0,01$, para argila natural; e $r=-0,72$, $p\text{-value} < 0,001$, para argila desferrificada).

Essas relações foram avaliadas por meio de equações de regressão, com os maiores coeficientes de determinação (r^2) para o modelo polinomial quadrático, em ambas as situações. Observa-se que, tanto o avermelhamento provocado pelos óxidos de Fe (Figura 3.5a) quanto o aumento na proporção de ferro em relação ao alumínio (Figura 3.5b), na fração argila, favorece o aumento da LMA_{001} da caulinita e, conseqüentemente, a redução da intensidade das reflexões basais. Com o aumento da proporção de Fe, os átomos de Al são deslocados da estrutura da caulinita, o que provoca uma deformação limitando o crescimento dos cristais, de modo que tanto o tamanho da partícula, quanto a ordem estrutural estão susceptíveis a diminuir com o aumento do teor de Fe^{3+} octaedral (Herbillon et al., 1976; Kitagawa & Moller, 1980; Mestdagh et al., 1980; Melo et al., 2001; Churchman et al., 2012).

Valores positivos de IA_{001} indicam deslocamento da reflexão para a esquerda, valores negativos indicam deslocamento para a direita, e $IA_{001} = 0$ (zero) indica tamanhos iguais (reflexão simétrica). Em todas as amostras analisadas (argila natural e desferrificada), os valores de IA_{001} foram positivos, com maiores resultados nos solos derivados de calcário (P1,

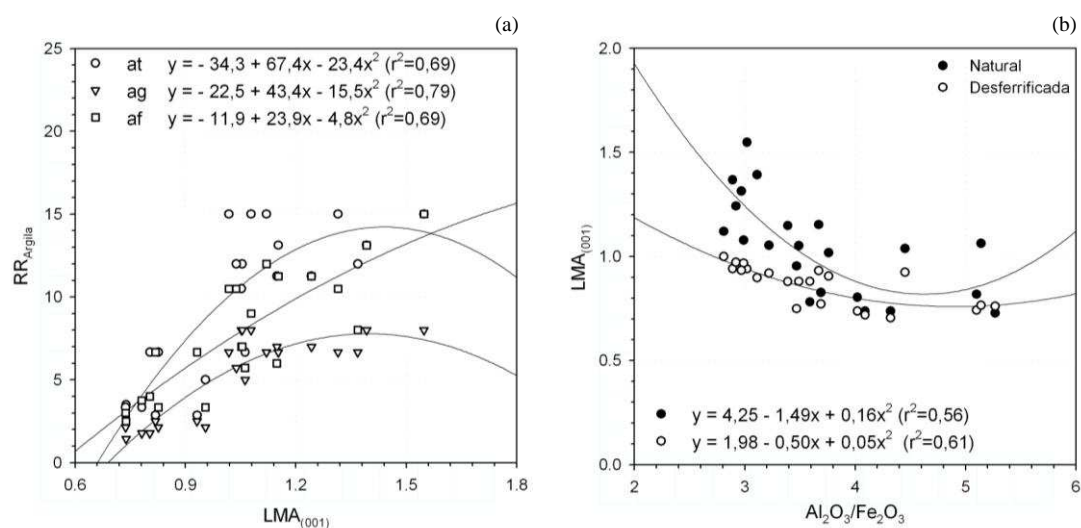


Figura 3.5. Equações de regressão para as relações entre: largura à meia altura da caulinita (LMA_{001}) na argila natural e o índice de avermelhamento das argilas total (at), grossa (ag) e fina (af) (a); largura à meia altura da caulinita (LMA_{001}), na argila natural e desferrificada, e os valores de Al_2O_3/Fe_2O_3 obtida pelo ataque sulfúrico da terra fina (b).

P2, P4), cuja presença de argilominerais 2:1 também foi detectada (Figura 3.4). Segundo Melo et al. (2001), a presença de camadas de argilominerais 2:1 distorce a reflexão principal da caulinita. Estes mesmos autores observaram uma correlação positiva entre o IA_{001} e os teores de K nas amostras, e sugeriram a presença de camadas de biotita na estrutural do mineral. Entretanto, as amostras do presente estudo apresentaram correlação positiva entre os valores de IA_{001} e os teores de Ca^{2+} ($r = 0,57$; $p\text{-value} < 0,01$), o que sugere a possibilidade da Ca-montmorilonita ser o principal representante dos argilominerais 2:1 nesses solos.

Os resultados demonstram uma relação inversa entre LMA_{001} e DMC_{001} , uma vez que quanto maior a espessura da partícula, mais estreita e intensa é a reflexão (001) da caulinita (Tabela 3.3). De maneira geral, a DMC_{001} média da caulinita foi de 12,04 e 14,28 nm, na argila natural e desferrificada, respectivamente. Esse resultado revela que o tratamento da argila com DCB favoreceu o aumento da espessura das partículas de caulinitas. Como o DMC_{001} representa o crescimento da partícula no eixo c, o número médio de camadas empilhadas (NMC) de caulinita foi calculado dividindo a espessura (DMC_{001}) pelo espaçamento basal $d(001)$, conforme apresentado na Tabela 3.3, cujos valores variaram de 11 a 22, e 15 a 23 unidades, na argila natural e desferrificada, respectivamente. As partículas menos espessas (DMC_{001} e NMC_{001}) ocorrem nos solos derivados de calcário, com média geral de 10,5 nm e 15 camadas de caulinita empilhadas na direção do eixo c. Estes resultados foram ligeiramente inferiores aos encontrados por Melo et al. (2001) e Corrêa et al. (2008), entretanto em outras regiões do país e com materiais de origem diferentes, mas semelhante aos observados por Palmiere (1986) em caulinitas de Latossolos derivados de rochas vulcânicas no sul do Brasil.

As dimensões dos eixos a e b de cristais de caulinita, com faces euhédricas e forma hexagonal, foram medidas diretamente em partículas observadas nas amostras da argila ($< 2 \mu\text{m}$), cujos valores foram de 36 a 44 % maiores no eixo a, em relação ao b (Figura 3.6). Isso

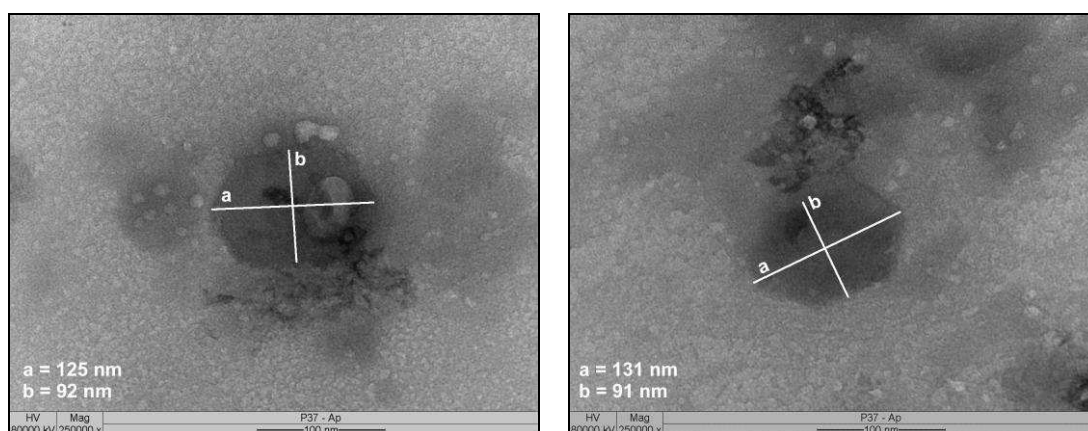


Figura 3.6. Dimensões dos eixos a e b, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) de cristais de caulinita com forma hexagonal, na fração argila ($< 2 \mu\text{m}$).

se deve ao formato alongado, de crescimento preferencial dos eixos a e b em detrimento ao eixo c, derivado do empacotamento fechado dos oxigênios e hidroxilas em um padrão hexagonal (Dixon, 1989). Resultados semelhantes foram encontrados por Singh & Gilkes (1992) em solos da Austrália, e por Corrêa et al. (2008) em solos do Brasil, que avaliando a morfologia das partículas de caulinita na argila fina dos solos derivados de rochas do Pré-Cambriano, observaram predomínio da forma euhédrica hexagonal. Entretanto, Melo et al. (2001) observaram que as formas alongadas e circulares, junto com as demais formas sem faces euhédricas, representam mais da metade das partículas de caulinita da argila de solos derivados dos sedimentos do Grupo Barreiras. Os autores supracitados sugerem que a morfologia das caulinitas está relacionada ao estágio de evolução do solo, uma vez que, com a atuação do intemperismo o mineral tende a perder as faces euhédricas existentes.

A SE_{Ct} média foi de 81 ± 10 e $65 \pm 3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, para argila natural e desferrificada, respectivamente, evidenciando uma área superficial 1,2 vezes maior da argila natural em relação a desferrificada, devido ao aumento na espessura do eixo c das partículas após o tratamento com DCB (Tabela 3.3). Resultados semelhantes foram encontrados por Rolim Neto et al. (2004) em solos desenvolvidos de rochas vulcânicas do Alto Paranaíba, MG. Nos solos do Domínio Itaiópolis, os maiores valores de SE_{Ct} foram encontrados naqueles derivados de calcário (P1, P2, P4), com média de 91 ± 13 e $71 \pm 2,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, para argila natural e desferrificada, respectivamente, e refletem os menores os DMC_{001} das caulinitas desses solos, em relação aos demais materiais de origem analisados. Estes resultados estão coerentes como o observado na superfície específica da argila (SE_{arg}) pelo método do vapor d'água (Tabela 3.2), cujos maiores valores também foram encontrados nos solos derivados de calcário.

Em geral, a LMA_{001} influencia os resultados dos parâmetros subsequentes calculados, inversa (DMC_{001} ; NMC_{001}) ou diretamente (SE_{Ct}). Dessa forma, a LMA_{001} indicou que as interações e interferências ocorridas na formação da caulinita no decorrer da pedogênese, produziram partículas pouco espessas, com área superficial média maior do que as geralmente observadas para este mineral. A argila tratada com DCB apresentou LMA_{001} menor do que a argila natural, assim como, os solos derivados de calcário apresentaram LMA_{001} maiores em relação aos solos derivados de anfíbolito e gnaisse.

3.4. Desordem estrutural da caulinita

Em todos os espectros de IR analisados, o método empírico (IR-E) sugere que as caulinitas da fração argila apresentam estrutura ordenada à parcialmente ordenada, com resolução clara e intensidade variando de média a forte, conforme observado na Figura 3.7, pelo IR-N, os solos derivados de calcário (P1, P2, P4) apresentaram o maior número de

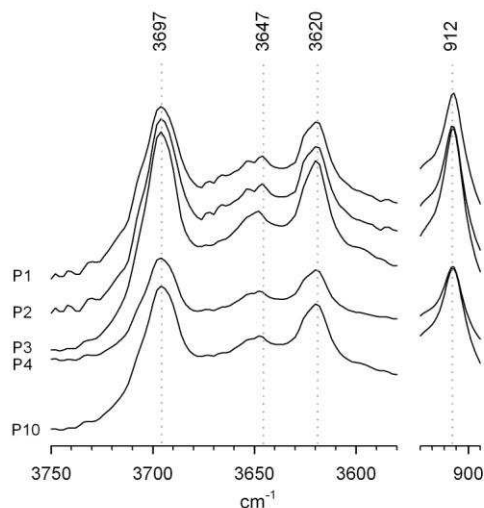


Figura 3.7. Espectro de infravermelho da fração argila (em absorvância), na região das bandas da caulinita.

amostras com caulinitas parcialmente ordenada na fração argila, enquanto os derivados de anfibólito (P3) e gnaisse (P10) apresentaram maior número de amostras contendo caulinitas com estruturas ordenadas, o que não foi possível identificar pelo IR-E.

Os valores do ICHB variaram de 11 a 27 na argila grossa e de 11 a 22 na argila fina, com média de 16 e 14 para ambas as frações, respectivamente (Tabela 3.4). Estes resultados foram menores do que os observados por Hughes & Brown (1979) e Singh & Gilkes (1992), que encontraram ICHB variando de 38 a 83, em amostras de caulinita padrão. No Brasil, Melo et al. (2002), trabalhando com caulinitas de sedimentos do Grupo Barreiras, encontraram ICHB variando de 13 a 23, enquanto Corrêa et al. (2008), observaram ICHB variando de 10 a 19 em caulinitas da argila fina de solos da Amazônia, do Recôncavo Baiano e dos Tabuleiros Costeiros. Em relação ao material de origem, os solos derivados de calcário (P1, P2, P4) apresentaram ICHB ligeiramente superiores dos derivados de anfibólito (P3) e gnaisse (P10), sobretudo na argila fina. Em relação à ordem taxonômica, os Cambissolos apresentaram ICHB médio maior do que os Argissolos. Entretanto, os resultados não apresentaram nenhuma tendência em relação à profundidade (Tabela 3.4).

O fato de, os solos derivados de calcário conter caulinitas com maior desordem estrutural, em relação aos demais solos analisados neste trabalho, pode estar associado à presença de ferro na estrutura do mineral, uma vez que, assim como observado na Figura 3.5b, a medida em que a relação Al_2O_3/Fe_2O_3 diminui, ocorre um aumento na LMA_{001} da caulinita da fração argila. Essa relação foi mais significativa entre Al_2O_3/Fe_2O_3 e o $ICIR_1$ ($r=0,38$; p -valor $< 0,1$), sugerindo que a influência do ferro é maior na lâmina octaédrica dos

Tabela 3.4. Grau de desordem estrutural de caulinitas da fração argila obtidos por espectroscopia no infravermelho (IR), e por difração de raios X (DRX).

Hor.	IR (Classe)		DRX	
	ICIR ₁ Argila (< 2 µm)	ICIR ₂ Argila (< 2 µm)	ICHB Argila grossa (2-0,2 µm)	ICHB Argila fina (< 0,2 µm)
(P1) Cambissolo Háptico Tb eutrófico típico, terço superior, 176 m de altitude.				
Ap	0,741 (pao)	0,894 (ord)	22,00	19,12
Bi	0,775 (pao)	0,879 (ord)	19,70	13,94
BC	0,756 (pao)	0,908 (pao)	17,65	14,65
C	0,763 (pao)	0,910 (pao)	18,46	15,21
(P2) Cambissolo Háptico Tb eutrófico típico, terço médio, 102 m de altitude.				
Ap	0,833 (ord)	0,860 (ord)	21,16	18,11
BA	0,858 (ord)	0,876 (ord)	10,97	12,84
Bt	0,788 (pao)	0,903 (pao)	16,04	15,90
Bi	0,830 (ord)	0,900 (pao)	14,31	17,78
BC	0,802 (ord)	0,948 (pao)	19,76	20,14
C	0,795 (pao)	0,914 (pao)	17,93	21,98
(P3) Argissolo Vermelho eutrófico Chernossólico, terço inferior, 83 m de altitude.				
Ap	0,826 (ord)	0,882 (ord)	15,92	11,01
Bt	0,871 (ord)	0,830 (ord)	13,86	12,32
BC	0,867 (ord)	1,140 (pao)	14,45	13,76
(P4) Argissolo Vermelho eutrófico Chernossólico, terço inferior, 72 m de altitude.				
Ap	0,867 (ord)	0,897 (ord)	12,25	14,37
Bt1	0,767 (pao)	0,921 (pao)	20,57	15,33
Bt2	0,811 (ord)	0,888 (ord)	15,83	17,04
(P10) Argissolo Vermelho eutrófico abruptico, terço inferior, 253 m de altitude.				
Ap	0,783 (pao)	0,890 (ord)	12,90	13,51
A2	0,826 (ord)	0,895 (ord)	27,25	11,86
BA	0,908 (ord)	0,888 (ord)	18,80	12,57
Bt1	0,863 (ord)	0,904 (pao)	13,33	14,50
Bt2	0,857 (ord)	0,906 (pao)	12,30	11,89
Bt3	0,823 (ord)	0,927 (pao)	15,99	14,73

¹ ord - ordenada (ICIR₁ > 0,8 e ICIR₂ < 0,9); pao - parcialmente ordenada (0,7 < ICIR₁ < 0,8 e 0,9 < ICIR₂ < 1,2); poo - pouco ordenada (ICIR₁ < 0,7 e ICIR₂ > 1,2).

cristais de caulinita, uma vez que o ICIR₁ é calculado usando a banda 912 cm⁻¹, relacionada à deformação (δ) da ligação Al-OH no interior do cristal, enquanto o IC₂ é calculado usando apenas bandas relacionadas ao estiramento (ν) dos grupos OH (3695 e 3620 cm⁻¹). Dessa forma, a presença do Fe³⁺ na estrutura da caulinita pode ser atribuída à substituição isomórfica do Al³⁺ na lâmina octaédrica, aumentando o grau de desordem estrutural devido às diferenças de tamanho dos raios iônicos destes dois elementos.

4. CONCLUSÕES

Os maiores valores dos índices de avermelhamento (RR e RF) foram encontrados na seguinte ordem: argila total > argila fina > argila grossa. Os solos derivados de calcário apresentaram índices de avermelhamento ligeiramente superiores aos dos solos derivados de anfibolito e gnaisse. A superfície específica da fração argila (SE_{arg}) apresentou resultados mais homogêneos pelo método de adsorção do vapor d'água. A SE_{arg} foi ligeiramente maior nos Cambissolos.

As amostras analisadas por FTIR apresentaram bandas de vibração que correspondem ao estiramento (ν) dos grupos OH na superfície da caulinita, e ao estiramento (ν) dos grupos OH no interior da estrutura da caulinita, variando apenas na intensidade entre elas. Os tratamentos químicos e térmicos aplicados durante a DRX sugerem a presença de esmectitas e cloritas, com possibilidade hidroxiladas nas entrecamadas (2:1 HE).

As partículas de caulinita da fração argila apresentam faces euhédricas, forma hexagonal alongada, com espessura reduzida e superfície específica (SE_{ct}) maior do que as geralmente observadas para este mineral. Destaca-se ainda que, o tratamento da argila com DCB promoveu o aumento da LMA_{001} da caulinita. Os solos derivados de calcário apresentaram partículas de caulinita com estrutura parcialmente ordenada, atribuídos à presença do ferro na estrutura do mineral.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, J.U. An improved pretreatment for mineralogical analysis of samples containing organic matter. **Clays Clay Miner.**, 10, pp. 380–388, 1963.
- ALLEN, B.L.; FANNIG, D.S. Composition and soil genesis. In **Pedogenesis and Soil Taxonomy**. I. Concepts and Interactions, WILDING, L.P.; SMECK, N.E.; HALL, G.F. (Editors), p. 141-192, 1983.
- ALLEN, B.L.; HAJEK, B.F. Mineral occurrence in soil environments. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. **Mineral in soil environments**. 2nd ed., SSSA Book Series 1, Madison, Soil Science Society of America, p.199-278, 1989.
- ALVAREZ V., V.H.; NOVAIS, R.F.; DIAS, L.E.; OLIVEIRA, J.A. Determinação e uso do fósforo remanescente. **B. Inf. Soc. Bras. Ci. Solo**, 52:27-32, 2000.
- AZEVEDO, A.C.; PEDRON, F.A.; SARTOR, L.R.; CASARINI, P.G. Filossilicatos 2:1 com hidróxi entre camadas em solos: estado atual de conhecimento e das perspectivas de pesquisa. **Revista de Ciências Agrárias**, v.55, n.3, p.236-243, 2012.
- AZEVEDO, A.C.; VIDAL-TORRADO, P. Esmectita, vermiculita, minerais com hidróxi entrecamadas e clorita. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. **Química e mineralogia do solo: Parte I - Conceitos básicos**. 1ª ed., Viçosa-MG, Soc. Bras. Ci. Solo, p. 381-426, 2009.
- BAYLISS, P., ERD, R.C., MROSE, M.E., ROBERTS, A.C., SABINI, A.P. **Mineral powder diffraction file - search manual**, Sets 1–42, 3rd ed., International Center for Diffraction Data, Newtown Square, Pennsylvania, 596 p., 1993.

BENEVENUTO, J.G.F. **Efeitos de componentes mineralógicos e orgânicos de alguns Latossolos na adsorção do herbicida Fluometuron.** Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1983. 95p. (Tese de Mestrado)

BRASIL - Serviço Nacional de Pesquisas Agronômicas. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Rio de Janeiro e Distrito Federal.** Comissão de solos - ministério da agricultura. Centro Nacional de Ensino e Pesquisas Agronômicas, Rio de Janeiro, 401p., 1958.

BRUNAUER S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J. Amer. Chem. Soc.** 60, 309, 1938.

CARVALHO FILHO, A.; LUMBRERAS, J. F.; WITTERN, K. P.; LEMOS, A. L.; SANTOS, R. D.; CALDERANO FILHO, B.; CALDERANO, S. B.; OLIVEIRA, R. P.; AGLIO, M. L. D.; SOUZA, J. S.; CHAFFIN, C. E. **Mapa de reconhecimento de baixa intensidade dos solos do estado do Rio de Janeiro.** Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003. (8 mapas, colorido; Escala 1:250.000)

CHURCHMAN, G.J.; LOWE, D.J. Alteration, formation, and occurrence of minerals in soils. In: HUANG, P.M.; Li, Y; SUMNER, M.E. (editors) **Handbook of Soil Sciences.** 2nd edition. Vol. 1: Properties and Processes. CRC Press (Taylor & Francis), Boca Raton, FL, pp.20.1-20.72, 2012.

CORRÊA, M.M.; KER, J.C.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M.P.F.; CURTI, N. Propriedades cristalográficas de caulinitas de solos do ambiente Tabuleiros Costeiros, Amazônia e Recôncavo Baiano. **R. Bras. Ci. Solo**, 32:1857-1872, 2008.

DANTAS, M.E.. **Mapa geomorfológico do Estado do Rio de Janeiro.** CPRM - Serviço Geológico do Brasil, Superintendência Regional de Belo Horizonte. Brasília: CPRM, 63p., 2 mapas, 2001.

DIXON, J.B. Kaolin and serpentine group minerals. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B., eds. **Minerals in soil environments.** 2nd ed., SSSA Book Series 1, Madison, Soil Science Society of America, p.467 -525, 1989.

DUARTE, B.P.; HEIBRON, M.; GONTIJO-PASCUTTI, A.H.F; SILVA, T.M.; VALLADARES, C.S.; ALMEIDA, J.C.H.; TUPINAMBÁ, M.; NOGUEIRA, J.R.;

VALERIANO, C.; SILVA, L.G.E.; SCHMITT, R.; RAGATKY, D.; GERALDES, M.; VALENTE, S.C.; PORTO JUNIOR, R.; MENEZES, P.T.L.; TROUW, R.; MELLO, R.P.; PALERMO, N.; GUIMARÃES, P.V.; SILVA, F.L. **Geologia e recursos minerais da folha Itaperuna SF.24-V-C-I, Estado do Rio de Janeiro escala 1:100.000**. Belo Horizonte, CPRM, 138 p., 2012. (série Geologia do Brasil)

EMBRAPA - Centro Nacional de Pesquisa de Solos (CNPS). **Anais da V Reunião de classificação, correlação e aplicação de levantamentos de solos**. Rio de Janeiro, RJ. EMBRAPA-CNPS, 1998. (EMBRAPA-CNPS. Boletim de Pesquisa ; n. 12).

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (CNPS). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. atual. Rio de Janeiro: Embrapa-CNPS, 2011. 230 p. (Documentos/ Embrapa Solos, ISSN 1517-2627; 132).

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3.ed. Brasília, 353p., 2013.

EMBRAPA - Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (SNLCS). **Anais da I Reunião de classificação, correlação e interpretação de aptidão agrícola de solos**. Rio de Janeiro, SNLCS-SBCS, 1979. 276p.

FARMER, V.C. **The infrared spectra of minerals**. Mineralogical Society, Middlesex, UK, 1974.

FONTES, M.P.F.; CARVALHO JUNIOR, I.A. Color attributes and mineralogical characteristics, evaluated by radiometry, of highly weathered tropical soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 69:1162–1172, 2005.

GROHMANN, F. Superfície específica do solo de unidades de mapeamento do Estado de São Paulo. I - estudo de perfis com horizonte B textural e horizonte B latossólico. **Bragantia**, 31: 145-165, 1972.

HEILBRON, M.; MACHADO, N. Timing of terrane accretion in the Neoproterozoic-Eopaleozoic Ribeira Orogen (SE Brazil). **Precambrian Research**, v. 125, p. 87-112, 2003.

- HERBILLON, A.J.; MESTDAGH, M.M.; VIELVOYE, L.; DEROUANE, E.G. Iron in kaolinite with special reference to kaolinite from tropical soils. **Clay Miner.**, 11:201-220, 1976.
- HUGHES, J.C; BROWN, G. A crystallinity index for soil kaolinite and its relation to parent rock, climate and soil maturity. **J. Soil Sci.**, 30:557-563, 1979.
- HURST, V.J. Visual estimation of iron in saprolite. **Geol. Soc. Am. Bull.** 88:174–176, 1977.
- IBGE. **Manual técnico da vegetação brasileira: sistema fitogeográfico, inventário das formações florestais e campestres, técnicas e manejo de coleções botânicas, procedimentos para mapeamentos.** 2ª ed. Manuais técnicos em geociências, nº 1, IBGE-Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Rio de Janeiro, 2012, 275p.
- JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis: advance course.** 2ª ed., University of Wisconsin, Madison, 835p., 1969.
- KÄMPF, N.; CURI, N. Argilominerais em solos brasileiros. In: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILHERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; LOPES, A.S. & ALVAREZ V., V.H., eds. **Tópicos em ciência do solo.** Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 3:1-54, 2003.
- KÄMPF, N.; CURI, N. Formação e evolução do solo (Pedogênese). In: KER, J.C.; CURI, N.; SCHAEFER, C.E.G.R. & VIDAL-TORRADO, P., eds. **Pedologia - Fundamentos.** Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo p.208-248, 2012.
- KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequence in Southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. **Geoderma**, 29:27-39, 1983.
- KER, J.C. **Mineralogia, sorção e dessorção de fosfato, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil.** Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1995. 181 p. (Tese de Doutorado)
- KITAGAWA, Y.; MÖLLER, M. R. F. Kaolin minerals in the Amazon Soils. **Soil Sci. Plant Nutr.**..26: 255-269, 1980.

- KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-ray diffraction Procedures for polycrystalline and amorphous material**. 2ed. John Wiley & Sons, New York, Chichester, 1974.
- KÖEPPEN, W. **Climatologia**. Buenos Aires: Panamericana, 1948. 478p.
- KRISHNA MURTI, G.S.R.; SATYANARAYANA, K.V.S. Influence of chemical characteristics in the development of soil colour. **Geoderma**, 5:243-248, 1971.
- LOEPPERT, R.H. Chemistry of iron oxides in calcareous systems. In: STUCKI, J.W.; GOODMAN, G.B.A.; SCWERTMANN, U., eds. **Iron in soils and clays minerals**. Proceeding. Dordrecht, p. 267-308, 10 1988.
- MADEJOVÁ, J.; KRAUS, I.; TUNEGA, D.; ŠAMAJOVÁ, E. Fourier transform infrared spectroscopic characterization of kaolin group minerals from the main Slovak deposits. **Geologica Carpathica - Series Clays**, 6, 1:3-10, 1997.
- MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays Clay Miner.**, 7:317-327, 1960.
- MELO, V.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; SINGH, B.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F. Propriedades químicas e cristalográficas da caulinita e dos óxidos de ferro em sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz, Estado do Espírito Santo. **R. Bras. Ci. Solo**, 26:53-64, 2002.
- MELO, V.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F.; FONTES, M.P.F. Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich brazilian soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 65:1324-1333, 2001.
- MESTDAGH, M.M.; VIELVOYE, L.; HERBILLON, A. J. Iron in kaolinite: II. The relationship between kaolinite crystallinity and iron content. **Clay Minerals**, 15:1-13, 1980.
- NEAL, M.; WORRAL, W.E. Mineralogy of Fireclays: part 1. The crystallinity of kaolinite in fireclays. **Transactions of the British Ceramic Society**, 76:57-61, 1977.

- OLIVEIRA, C.V.; KER, J.C.; FONTES, L.E.F.; CURI, N. & PINHEIRO, J.C. Química e mineralogia de solos derivados de rochas do Grupo Bambuí no Norte de Minas Gerais. **R. Bras. Ci. Solo**, 22:583-593, 1998.
- PALMIERI, F. **A study of a climosequence of soils derived from volcanic rock parent material in Santa Catarina and Rio Grande do Sul States, Brazil**. West Lafayette, Purdue University, 1986. 259p. (Tese de Doutorado)
- PANOSO, L.A.; GOMES, I.A.; PIRES FILHO, A.M.; BONELLI, S. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Espírito Santo**. Serviço Nacional de levantamento e Conservação de Solos – SNCLS. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Rio de Janeiro – RJ, 1978. 471p. (Boletim técnico, 45)
- PARKER, T.W. A classification of kaolinites by infrared spectroscopy. **Clay Minerals**, 8:135-141, 1969.
- QUIRK, J.P. Significance of surface areas calculated from water vapour sorption isotherms by the use of the BET equation. *Soil Sci.*, 80:423-430, 1955.
- RESENDE, M.; CURI, N.; KER, J.C.; REZENDE, S.B. Mineralogia de solos brasileiros: interpretações e aplicações. 2ed., Lavras: UFLA, 206p., 2011.
- RUSSELL, J.D.; FRASER, A.R. Infrared methods. In: WILSON, M.J. ed. **Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods**. Oxford, Chapman and Hall, p.11-67, 1994.
- ROLIM NETO, F.C.; SCHAEFER, C.E.G.R. & COSTA, L.M. Adsorção de fósforo, superfície específica e atributos mineralógicos em solos desenvolvidos de rochas vulcânicas do Alto Paranaíba (MG). **R. Bras. Ci. Solo**, 28:953- 964, 2004.
- SANTANA, D.P. **Soil formation in a toposequence of oxisols from Patos de Minas region, Minas Gerais State, Brazil**. PhD thesis, Purdue Univ., West Lafayette, IN, 1984.
- SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. **Minerals in soil environments**. Madison, Soil Science Society of America, p.379-438, 1989.

SINGH, B.; GILKES, R.J. Properties of soil kaolinites from South Western Australia. **Journal Soil Science**, v.43, p.645-667, 1992.

TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; FECHTER, H.; ALFEREZ, F. Quantitative relationships between soil color and hematite content. **Soil Sci.**, 136:354–358, 1983.

van BREEMEN, N.; BUURMAN, P. **Soil formation**. 2.ed. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 2002. 404p.

CHAPTER 4

GEOCHEMISTRY AND STABLE ISOTOPES OF MOLLISOLS FROM A CALCAREOUS PROVINCE IN SOUTHEASTERN BRAZIL

ABSTRACT

MESQUITA, Luiz Felipe. **Geochemistry and stable isotopes of Mollisols from a calcareous province in Southeastern Brazil**. Viçosa: UFV, 2015, Ch.4, 51p. (PhD. Thesis - Soil Science and Plant Nutrition).

The aim of this study was to provide a detailed characterization about the geochemistry, mineralogy, stable isotope composition and morphology of unusual carbonate-rich soils, and their parent material, from southeastern Brazil. Four pedons were collected in the northern of the state of Rio de Janeiro and in the southern portion of the state of Espírito Santo. In both field sites, the bedrock consists of calcitic marble interlayered with amphibolites. The soil samples were dried, ground, sieved and subjected to acid dissolution ($\text{HNO}_3\text{--HClO}_4\text{--HF}$) at controlled temperature. The content of major elements (Si, Al, Fe, Ti, Mn, P, K, Na, Ca, Mg) were measured by ICP OES. In addition, the samples were also analyzed by $\mu\text{-XRF}$. Isotopic analyses were performed on SOM, bulk soil samples (BS), carbonate nodules and marble. Mineralogy of sand and silt was determined with non-oriented powder samples, and clay using oriented samples on glass slides, by XRD. Carbonate nodules morphology were examined using a SEM. The Mollisols described in this report have mean contents of major elements within the mean values observed in other studies around the world. The SiO_2 is the main element of all horizons, followed by Al_2O_3 and Fe_2O_3 in the surface (A) and argillic (Bt) horizons. In the calcic horizon (Ck), CaO is the second major element in terms of content, followed by Al_2O_3 and Fe_2O_3 . The main soil-forming processes consist of a set of bases loss and clay formation in the surface (A) and argillic horizons (Bt), and calcification in the subsurface horizons. SOM has depletion in the $\delta^{13}\text{C}$ values for the soils studied and enrichment with increasing of organic carbon content. These soils have two different patterns of $\delta^{15}\text{N}$ distribution in depth: enrichment with increasing depth for the free-carbonate soil; and slight depletion with increasing depth for the carbonate soils. The SOM ^{14}C age ranged from 295 to 7190 years BP between surface and subsurface, respectively. No significant isotope ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) differences between bulk soil carbonates and carbonate nodules were observed. The ^{14}C values from pedogenic carbonate reveal Upper Pleistocene ages. The $\delta^{13}\text{C}$ values of pedogenic carbonates presented more isotope equilibrium with the vegetation than with atmosphere. The mean $\delta^{18}\text{C}$ values in the edge and core of the carbonate nodules suggest that precipitation of carbonate over time probably occurs always in the same season.

Keywords: Carbonate soils; soil organic matter; pedogenic carbonates.

CAPITULO 4

GEOQUÍMICA E ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CHERNOSSOLOS DE UMA PROVÍNCIA CALCÁRIA NO SUDESTE DO BRASIL

RESUMO

MESQUITA, Luiz Felipe. **Geoquímica e isótopos estáveis de Chernossolos de uma província calcária no sudeste do Brasil**. Viçosa: UFV, 2015. Cap.4, 51p. (Tese de Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas).

O objetivo deste estudo foi caracterizar detalhadamente a composição geoquímica, mineralógica e isotópica de Chernossolos, e seus materiais de origem, do sudeste do Brasil. Quatro perfis de solos foram coletados no norte do estado do Rio de Janeiro e na porção sul do estado do Espírito Santo. Em ambos os locais, o embasamento litológico é composto por mármores calcíticos com intercalações de anfíbolitos. As amostras de solo foram secas, moídas, peneiradas e submetidas à dissolução ácida ($\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$), em temperatura controlada. O teor dos elementos maiores (Si, Al, Fe, Ti, Mn, P, K, Na, Ca, Mg) foram determinados por ICP OES. A composição química das amostras também foi determinada por $\mu\text{-XRF}$. As análises isotópicas foram realizadas na MOS, em amostras de solo (BS), em nódulos carbonáticos e no mármore. A mineralogia das frações areia, silte e argila, foram determinadas por DRX. A morfologia nódulos carbonáticos foi examinada por SEM. Os teores dos elementos maiores encontrados nos Chernossolos deste estudo estão dentro dos valores médios observados para a mesma classe em outros estudos. O SiO_2 constitui o principal elemento de todos os horizontes, seguido de Al_2O_3 e Fe_2O_3 na superfície (A) e textural horizontes (Bt). No horizonte cálcico (Ck), o CaO é o segundo elemento em termos de conteúdo, seguido pelo Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Os principais processos de formação do solo consistem em perda de bases e formação de argila na superfície (A) e horizonte textural (Bt), com calcificação nos horizontes sub superficiais. A MOS apresenta depleção nos valores $\delta^{13}\text{C}$ com o aumento da profundidade e enriquecimento com o aumento do teor de COT. Estes solos apresentam dois padrões diferentes de distribuição de ^{15}N em profundidade: enriquecimento com o aumento da profundidade para o solo não-carbonático; e ligeira depleção com o aumento da profundidade para os solos carbonáticos. A idade ^{14}C da MOS variou de 295 a 7190 anos BP entre a superfície e a sub superfície, respectivamente. Não foram observadas diferenças isotópicas significativas entre carbonatos do solo e os nódulos carbonáticos ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$). Os valores ^{14}C dos nódulos carbonáticos revelaram idade Pleistocênica. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ dos nódulos carbonáticos apresentaram maior equilíbrio isotópico com a vegetação do que com atmosfera. Os valores médios de $\delta^{18}\text{C}$ entre a borda e o núcleo sugerem que a precipitação dos nódulos carbonáticos, ao longo do tempo, ocorre provavelmente sempre na mesma estação.

Palavras-chave: Solos carbonáticos; matéria orgânica do solo; carbonatos pedogênicos.

1. INTRODUCTION

Mollisols are a taxonomic class of mineral soils that have a dark-colored surface horizon (mollic horizon) and more than 50 percent base saturation as determined by the ammonium-acetate method. They are also classified as Chernozems, Brunizems, Phaeozems, Kastanozems and Rendzina in the World Reference Base for Soil Resources (IUSS Working Group WRB, 2014). Mollisols are widespread in the United States, Canada, Russia, Argentina, India, and have minor occurrences in other countries. Mollisol's represent less than one percent of Brazil territory, according to the current Brazilian System of Soil Classification (Embrapa, 2013). In Brazil, these soils are strictly found in small areas with dry (Souza et al., 1993; Shinzato, 1998) or cool (Pinto & Kampf, 1996), calcareous (Pereira et al., 2013) and, or ultramafic rocks (Vidal-Torrado et al., 2006, 2007). In the southeastern Brazil, there is a belt of calcareous rock named the Italva Domain, extending from the central of the Rio de Janeiro state to the southern portion of Espírito Santo state. The rocks in this domain are described as calcitic marble, medium to coarse textured, homogeneous, with graphite and intercalations of amphibolites and rare quartz-feldspar bands (Peixoto & Heilbron, 2010).

Most investigators of soils derived in limestone have concluded that these soils are mainly formed by accumulation of insoluble residues produced by chemical weathering over time of the underlying carbonate rocks (Moresi & Mongelli, 1988; Bronger & Bruhn-Lobin, 1997). Another means of accumulating mineral material is through the fluvial transport of soil particles (derived from some noncarbonated parent material) from topographically higher terrains to lower-lying carbonate surfaces (Olson et. al., 1980; Bigarella et al., 2003; Delgado et al., 2003). Two other modes of non-carbonate mineral accumulation require the transport of particles from external sources: volcanic ash and dust by wind (Muhs et al., 1990; Borg & Banner, 1996; Yaalon, 1997).

Currently, there are few studies on the limestone-derived soils in Brazil, particularly those with pedogenic accumulations of calcium carbonate (CaCO_3) as nodules, concretions or distinct horizons. Calcium carbonates plays a key role both in chemical and physical soil properties (e.g., soil reaction, nutrient availability, dispersion-flocculation, organic matter

stabilization), and exert an effect on the soil-forming processes. In calcareous parent material, CaCO_3 may be inherited from the parent material and/or may accumulate via pedogenic processes. Additionally, most of the soils with pedogenic carbonate accumulation occur in regions of low rainfall, where the climate is arid, semiarid or sub humid (Jenny, 1941; Birkeland, 1999; Eswaran et al., 2000), because carbonate is more soluble in water than silicate minerals.

Climate (precipitation, temperature, evapotranspiration), carbonate solubility, and biological activity control the rate and quantity of carbonate accumulation. Calcium carbonate easily dissolves in humid soils, under the influence of relatively high CO_2 pressure provided by root respiration and decomposing organic matter. In moderately dry climates, surface soils are slowly decalcified and secondary CaCO_3 is accumulated at some depth. Decreasing CO_2 production below the rooting zone and increasing solute concentration by uptake of percolating water by roots may cause CaCO_3 to precipitate at a certain depth. The depth of calcium carbonate accumulation increases with increasing precipitation and the depth of accumulation depends on the mean penetration depth of individual precipitation events (Jenny, 1941; Duchaufour, 1982; van Breemen & Buurman, 2002).

Pedogenic carbonates are a useful recorder of environmental conditions (Cerling & Quade, 1993). Through isotopic techniques, the pedogenic carbonates has been used to understand the changes in the vegetation (Cerling et al., 1989; Amundson et al., 1989), soil CO_2 (Amundson et al., 1998), temperature and precipitation (Caudill et al., 1996; Retallack, 2005), and also in their morphology (Millière et al, 2011).

This study provides a detailed characterization about the geochemistry, mineralogy, stable isotope composition and morphology of unusual carbonate-rich soils, and their parent material, from southeastern Brazil. These calcareous Mollisols, found in a warm subtropical climate, retain significant quantities of pedogenic carbonate due their carbonate-rich parent material. Thus, these soils are unique pedological components of Brazil, and tropical regions in general.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Field site description

The soils investigated in this study were collected near the city of Italva, in the northeast of the State of Rio de Janeiro, and near the city of Cachoeiro de Itapemirim, southern portion of the state of Espírito Santo (Figure 4.1). Both regions were originally inhabited by indigenous peoples until the mid-nineteenth century, before the arrival of landowners. The mean annual air temperatures (MAAT) are 24.2 and 24.3 °C, and the difference between mean summer and mean winter air temperatures are 4.7 and 4.9 °C, for Italva (RJ) and Cachoeiro de Itapemirim (ES), respectively. The rainy season is between November and March, and the mean annual precipitation (MAP) for Italva (RJ) and Cachoeiro de Itapemirim (ES) are 1141 and 992 mm, respectively.

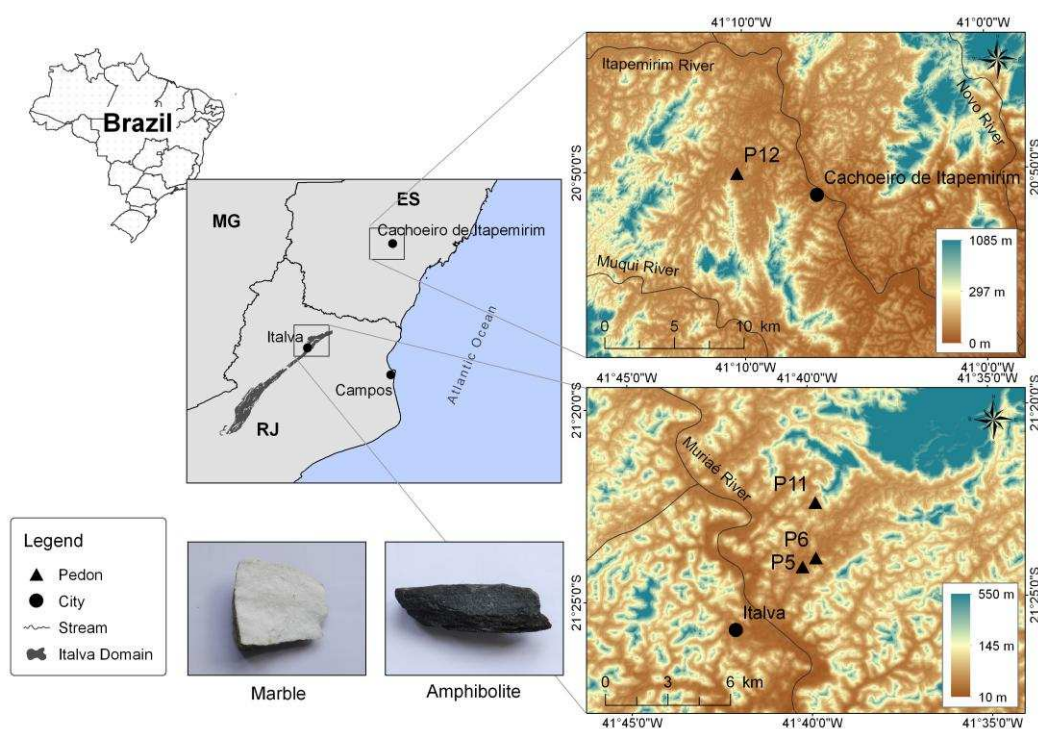


Figure 4.1. Map of the research area.

In both field sites, the bedrock consists of calcitic marble interlayered with amphibolites from Neoproterozoic era, in which the 848 ± 11 Ma and 500 ± 7 Ma ages are interpreted as the date of crystallization and metamorphism, respectively (Heibron & Machado, 2003). The regional natural vegetation is semi deciduous tropical forest.

2.2. Setting of soils

Four soil profiles (pedons) were examined. Pedons P5, P6 and P11 are located near Italva, and P12 is located near Cachoeiro de Itapemirim (Table 4.1; Figure 4.2). Pedon P5 formed on non-calcareous amphibolite, was used as reference soil typical of non-calcarous parent materials in the region. The soils were classified as: fine, mixed, semiactive, isohyperthermic, Pachic Argiustolls (P5); fine-loamy, carbonatic, superactive, isohyperthermic, Typic Calciustolls (P6); fine, mixed, active, isohyperthermic, Calcic Argiustolls (P11); and fine, carbonática, superactive, isohyperthermic, Typic Calciustolls (P12). Site information of each soil profile is presented in Table 4.1, and the morphological, physical and chemical characteristics of the soils are presented in Table 4.2.

2.3. Soil elemental composition

During the analysis of soil elemental composition, the soil samples (< 2 mm) were dried at 105 °C, ground and sieved (200-mesh). Each sample was homogenized, weighed (300 mg) and subjected to acid dissolution ($\text{HNO}_3\text{--HClO}_4\text{--HF}$) at controlled temperature in

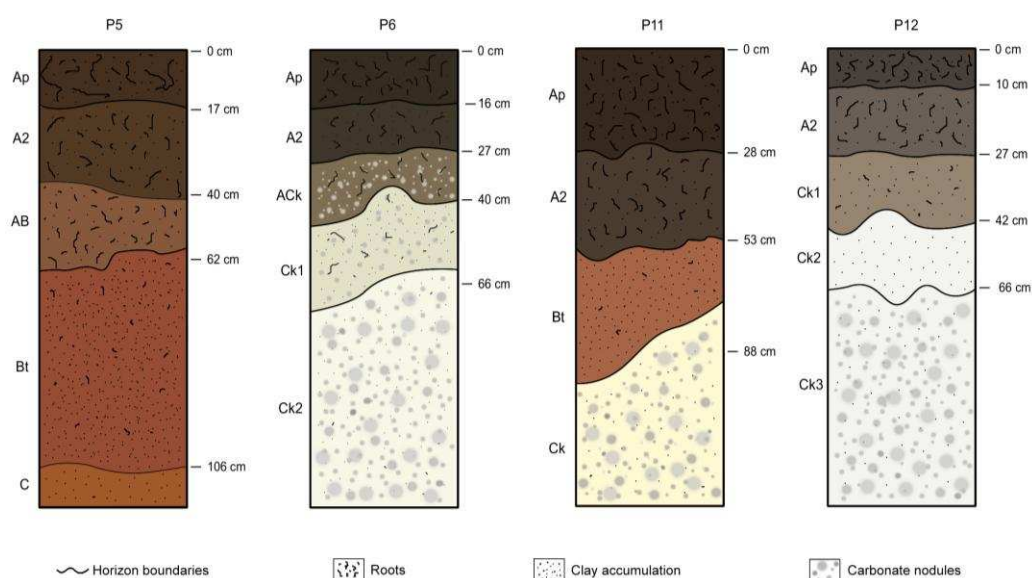


Figure 4.2. Schematic representation of the soil horizons in pedons P5, P6, P11 and P12.

Table 4.1. Site information of the soil profiles.

Pedon	Order ^a	Position (Lat/Long)	Elevation (m.a.s.l.) ^b	Slope (%)	Profile Position ^c	Parent Material	Land Use
P5	Mollisol	21° 24' 10'' S 41° 40' 12'' W	50	2.91	footslope	amphibolite	pasture (Brachiaria sp.)
P6	Mollisol	21° 23' 56'' S 41° 39' 50'' W	42	2.24	footslope	limestone	sugar cane (Saccharum spp.)
P11	Mollisol	21° 22' 30'' S 41° 39' 49'' W	80	2.23	footslope	limestone	pasture (Brachiaria sp.)
P12	Mollisol	20° 50' 07'' S 41° 10' 15'' W	59	3.17	footslope	limestone	pasture (Brachiaria sp.)

^a Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 1975); ^b meters above of sea level; ^c Hillslope according to Schoeneberger et al. (2012)

triplicates, using methods adapted from Pansu & Gautheyrou (2006). The content of major elements (Si, Al, Fe, Ti, Mn, P, K, Na, Ca, Mg) were measured by inductively coupled plasma optical emission spectrometry instrument (ICP OES - Optima 7300 DV, Perkin Elmer). In addition, the samples were also analyzed by μ -XRF (μ -EDX-1300, Shimadzu). An agricultural soil sample, from a fallow field in the central California San Joaquin Valley (SRM 2709a) was used as standard reference. The elements were expressed as oxides, and the results are reported as the average of repetitions.

Table 4.2. Morphological, physical and chemical characteristics of the soils.

Hor.	Depth cm.	Munsell Color (dry)	Sand	Silt	Clay	pH	CEC ^a cmol _c kg ⁻¹	BS ^b	ESP ^c	OC ^d	CaCO ₃ ^e
----- P5 - Itava, fine, mixed, semiactive, isohyperthermic, Pachic Argiustolls -----											
Ap	0-17	10 R 3/1	600	70	330	7.34	14.10	91	0.1	1.46	nd
A2	-40	10 R 2,5/1	460	40	500	7.64	15.75	96	0.1	1.24	nd
AB	-62	10 R 2,5/2	410	20	570	7.71	15.33	96	0.2	0.88	nd
Bt	-106	10 R 3/4	320	30	650	8.07	14.97	97	0.4	0.66	nd
C	106+	7,5 YR 6/6	600	180	220	7.57	14.91	96	1.6	0.22	nd
----- P6 - Itava, fine-loamy, carbonatic, superactive, isohyperthermic, Typic Calcicustolls -----											
Ap	0-16	10 YR 3/2	470	140	390	7.92	30.30	99	0.4	3.28	9.23
A2	-27	10 YR 3/3	460	140	400	8.34	29.01	99	0.6	2.19	9.05
ACk	-40	10 YR 6/2	370	350	280	8.48	22.27	99	0.9	1.39	47.76
Ck1	-66	10 YR 7/1	270	560	170	8.70	14.58	100	1.5	1.02	73.11
Ck2	66+	10 YR 8/1	240	720	40	8.84	10.59	100	2.3	0.29	92.58
----- P11 - Itava, fine, mixed, active, isohyperthermic, Calcic Argiustolls -----											
Ap	0-28	2,5 YR 2,5/1	420	100	480	8.33	23.65	100	0.2	2.49	2.05
A2	-53	2,5 YR 2,5/1	430	50	520	8.24	21.61	99	0.4	1.64	nd
Bt	-88	2,5 YR 3/5	350	30	620	8.31	23.29	100	0.5	0.66	1.84
Ck	88+	7,5 YR 8/6	460	260	280	8.73	13.38	100	1.8	0.51	70.48
----- P12 - Cachoeiro de Itapemirim, fine, carbonatic, superactive, isohyperthermic, Typic Calcicustolls -----											
Ap	0-10	10 YR 3/1	450	130	420	8.33	35.67	100	0.6	2.55	10.94
A2	-27	10 YR 4/1	430	130	440	8.39	38.46	100	0.6	1.82	6.52
Ck1	-42	10 YR 5/1	380	160	460	8.53	30.37	99	0.6	1.17	21.88
Ck2	-66	10 YR 6/1	410	180	410	8.86	29.05	100	0.7	0.88	21.46
Ck3	66+	10 YR 7/2	210	350	440	8.70	19.37	100	1.2	0.88	79.43

^a Cation exchange capacity (by 1N Ca(OAc)₂ pH 7); ^b Base saturation; ^c Exchangeable sodium percentage; ^d Organic carbon (Walkley-Black method); ^e Calcium carbonate equivalent (by titration with NaOH 0.25 mol L⁻¹).

2.4. Total C, N and isotopic analysis

Isotopic analyses were performed on soil organic matter (SOM), carbonate in bulk soil samples (BS), carbonate nodules and in the parent material marble. The isotope ratios ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) were expressed in "delta" notation (δ ‰), where the isotopic composition of a material relative to that of a standard on a per mill deviation basis is given by equation 3.1:

$$\delta (\text{‰}) = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \quad [3.1]$$

where R is the molecular ratio of rare to abundant isotopes of a given element. C and O isotopes are reported relative to the PDB (Pee Dee Belemnite) standard, and N isotopes are reported relative to atmospheric N_2 (air).

2.4.1. Acid treatment

In order to measure the $\delta^{13}\text{C}$ values and ^{14}C age of soil organic matter, the soil samples (< 2 mm) were de-carbonated by treatment with 0.5 M HCl for 72 h, following the method described by Midwood & Boutton (1998). Aliquots (10 g) of each sample were treated with 250 ml of acid at room temperature (~ 25 °C), in Nalgene bottle. The acid was replenished three times daily and after each replacement, the soil-acid mixtures were stirred. After 72 hours, the Nalgene bottles were centrifuged at 3000 rpm for 5 minutes. Then the acid was poured off, replaced with deionized water, and stirred again. The deionized water was replaced three times daily until the soil dispersed and remained suspended. Soil suspensions were then centrifuged and dried at 50 °C. The treated samples were ground and passed through a 200-mesh sieve.

2.4.2. Soil organic matter

Dry and ground samples were analyzed for total carbon (TC) and nitrogen (N) contents (% dry weight) and carbon and nitrogen stable isotope ratios ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$), via elemental analyzer/continuous flow isotope ratio mass spectrometry using a CHNOS Elemental Analyzer (vario ISOTOPE cube, Elementar, Hanau, Germany) coupled with an IsoPrime 100 mass spectrometer (Isoprime Ltd, Cheadle, UK). The standard for carbon is V-PDB. The standard for nitrogen is atmospheric N_2 . The reference material NIST SMR 1547, peach leaves, was used as calibration standard. All isotope analyses were conducted at the

Center for Stable Isotope Biogeochemistry at the University of California, Berkeley (USA). Long-term external precision for C and N isotope analyses is ± 0.10 ‰ and ± 0.15 ‰, respectively. Samples were also analyzed for ^{14}C ages at the Keck Carbon Cycle Accelerator Mass Spectrometry (AMS) facility at the University of California, Irvine. Radiocarbon concentrations are given following the conventions of Stuiver and Polach (1977), and based on measurements of ^{14}C -free ABA treated coal. All results were corrected for stable isotopic fractionation, with $\delta^{13}\text{C}$ values measured on prepared graphite using the AMS.

Following European migration into the region, the soils have been used for cropping, particularly with the C4 plants, sugar cane (*Saccharum* sp.) and grass (*Brachiaria* sp.). From the $\delta^{13}\text{C}$ values of the soil organic matter, the fractions of C4 carbon added due to the crop change (F) was calculated for each horizon using the approach described by Balesdent et al. (1988):

$$F = \frac{\delta^{13}\text{C}_t - \delta^{13}\text{C}_i}{\delta^{13}\text{C}_p - \delta^{13}\text{C}_i} \quad [3.2]$$

where $\delta^{13}\text{C}_t$ is the isotopic composition of SOM measured today; $\delta^{13}\text{C}_i$ is the isotopic composition of SOM prior to cropping; and $\delta^{13}\text{C}_p$ is the isotopic composition of the cultivar. According to Smith and Epstein (1971), the $\delta^{13}\text{C}$ values from pure C₃ and C₄ plant communities are approximately -27 and -13 ‰, respectively, and are used here as the endmembers.

2.4.3. Carbonates

For isotopic analysis, carbonate nodules smaller than 20 mm in diameter were sliced, lightly brushed with a toothbrush and then washed with deionized water to remove small roots and other soil particles. After cleaning, the concretions were dried at 50 °C overnight. A dental drill, with 0.3 mm diameter carbide bit (Brasseler UG12, USA), was used in conjunction with a stereoscopic microscope (StereoZoom 6 photo, Leica) to collect samples from the core and the edge of carbonates nodules (Figure 4.3).

Powder from each type of sample (bulk soil < 2 mm; carbonate nodules < 20 mm; limestone rock) containing about 10 to 100 microgram calcite or aragonite was used for carbon and oxygen isotope analyses ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$), using a GV IsoPrime mass spectrometer with Dual-Inlet and MultiCarb systems in the Center for Stable Isotope Biogeochemistry (CSIB) at Department of Integrative Biology, University of California, Berkeley (USA). Several replicates of the international standard NBS19, and two lab standards CaCO_3 -I & II were measured along with samples for each run. The overall external

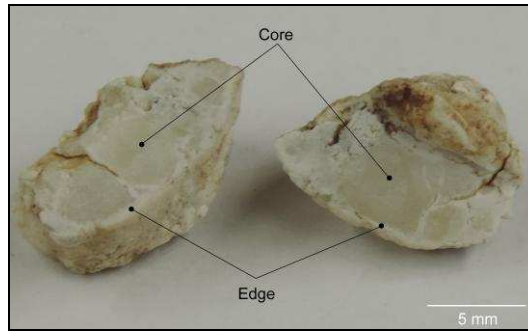


Figure 4.3. Carbonate nodules sampling.

analytical precision is about $\pm 0.05\%$ for $\delta^{13}\text{C}$ and about $\pm 0.07\%$ for $\delta^{18}\text{O}$. Samples collected inside of carbonate nodules were also analyzed for ^{14}C content (and radiocarbon ages) by the Keck Carbon Cycle AMS facility at University of California, Irvine. After leaching, the samples were hydrolyzed with 85 % phosphoric acid under vacuum. Radiocarbon concentrations are reported following the conventions of Stuiver and Polach (1977), and based on measurements ^{14}C -free calcite. All results were corrected for stable isotopic fractionation with $\delta^{13}\text{C}$ values measured on prepared graphite using the AMS.

The proportion of pedogenic carbonate in soils developed in calcareous parent materials was estimated using the isotopic mass balance equation (4.3), of Salomons and Mook (1976):

$$\text{Pedogenic CaCO}_3 (\%) = \frac{(\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{parent}})}{(\delta^{13}\text{C}_{\text{pedogenic}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{parent}})} \times 100 \quad [3.3]$$

where $\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$ values were measured directly on each horizon, $\delta^{13}\text{C}_{\text{pedogenic}}$ values were derived from the isotopic composition of co-existing carbonate nodules, and $\delta^{13}\text{C}_{\text{parent}}$ value was derived from measurements of the limestone. From the carbonate $\delta^{18}\text{O}$ values, soil water $\delta^{18}\text{O}$ values were calculated from mean annual air temperature ($^{\circ}\text{C}$) using the calcite- H_2O fractionation factor of O'Neil et al. (1969). Modern rainfall $\delta^{18}\text{O}$ values (data from 1962 to 1987) were obtained from Global Network of Isotopes in Precipitation - GNIP/Rio de Janeiro station (IAEA, 2015).

2.5. Mineralogical analysis

Soil samples ($< 2 \text{ mm}$) were treated with a solution of Na-acetate at pH 5.0, according to Jackson (1979), in order to remove soil carbonates. After soil dispersion with a solution of NaOH, silt ($53 - 2 \text{ }\mu\text{m}$) and clay ($< 2 \text{ }\mu\text{m}$) fractions were separated from the sand fraction (2

- 0.053 mm) by wet sieving (300 mesh), and the silt fraction was collected by sedimentation. The clay fraction was flocculated from the remaining suspension. Mineralogy of sand and silt was determined with non-oriented powder samples, and clay using oriented samples on glass slides, by X-Ray diffraction (XRD) using a PANalytical, X'Pert Pro diffractometer with $\text{CoK}\alpha$ radiation, and a scan interval from 4 to 50 ° 2 θ , at 40 kV and 30 mA. The results of XRD were interpreted according to Joint Committee on Powder Diffraction Standards (Bayliss et al., 1993a, b).

2.6. Scanning electron microscope study

Carbonate nodules (< 20 mm) of pedons P6 (Hor Ck2), P11 (Hor. Ck2), and P12 (Hor.Ck3) were split, polished, and coated by graphite to examine the internal and external morphology using a scanning electron microscope (SEM, Zeiss LEO 1430 VP), in the Center for Microscopy and Microanalysis at University of Viçosa (UFV, Brazil).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Major element chemistry of soils and parent materials

The total major element contents of the soils and parent materials are summarized in Table 4.3. For all samples, the sum of major elements represents approximately 99 % of the total composition of the soil, and are typical of total soil chemistry reported by Kabata-Pendias (2011). The results of soil standard sample used as reference (SRM 2709a) showed excellent analytical precision with the official results (Table 4.3).

SiO₂ is the major component of these soils, regardless of parent material (Table 4.3). The average SiO₂ content of the A horizon is 68.7 ± 3.8 dag kg⁻¹, decreasing slightly to 62.6 ± 7.6 dag kg⁻¹ in the argillic horizons (Bt) and to 48.3 ± 15.3 dag kg⁻¹ in the calcic horizons (Ck). The SiO₂ accumulation in the surface horizon may be associated to the high resistance of the quartz to weathering, leaching of base cations (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺), runoff and clay eluviation, as well as to the biological cycling (Sommer et al., 2006).

Al₂O₃ and Fe₂O₃ are the second major components of these soils, except for the calcic horizons (Ck) where the CaO is also abundant (Table 4.3). The Al₂O₃ average content is 14.3 ± 2.4 dag kg⁻¹ in the A horizons, 20.3 ± 3.4 dag kg⁻¹ in the argillic horizons (Bt) and 8.0 ± 3.1 dag kg⁻¹ in the calcic horizons (Ck), probably due to a greater or smaller concentration of aluminosilicates. The Fe₂O₃ average content is 9.0 ± 2.2 dag kg⁻¹ in the A horizons, 11.8 ± 4.9 dag kg⁻¹ in the argillic horizons (Bt) and 5.6 ± 1.7 dag kg⁻¹ in the calcic horizons (Ck) (Table 4.3), and reflects the iron present in different compounds including iron oxides and clay minerals.

The CaO content shows low concentration of this component in the A and argillic (Bt) horizons, ranging from 1.2 to 5.8 dag kg⁻¹, while in the calcic horizons (Ck) the CaO average content is 34.0 ± 16.7 dag kg⁻¹ (Table 4.3). According to Khadkikar (2005), the high concentration of CaO in the Ck horizons should be associated to the presence of pedogenic calcite. Beside of pedogenic calcite, the CaO content may also be related to the presence of plagioclase feldspars in the surface (A) and argillic (Bt) horizons.

Table 4.3. Major-element composition of soils.

Hor.	Depth cm	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Σ
----- dag kg ⁻¹ -----												
----- P5 - Italva, fine, mixed, semiactive, isohyperthermic, Pachic Argiustolls -----												
Ap	0-17	71.64	10.64	10.93	1.57	0.14	0.38	0.55	0.86	1.58	1.50	99.79
A2	-40	64.39	16.76	12.85	1.57	0.11	0.32	0.52	0.82	1.25	1.18	99.78
AB	-62	64.95	17.43	12.38	1.46	0.08	0.25	0.50	0.79	0.96	0.99	99.79
Bt	-106	57.20	22.66	15.22	1.61	0.06	0.27	0.46	0.78	0.63	0.89	99.78
C	106+	47.34	16.38	23.01	2.26	0.20	0.58	0.58	0.86	4.77	3.57	99.56
----- P6 - Italva, fine-loamy, carbonatic, superactive, isohyperthermic, Typic Calciustolls -----												
Ap	0-16	62.34	17.92	10.32	0.59	0.14	0.51	0.67	1.01	4.71	1.64	99.85
A2	-27	66.39	15.28	8.76	0.65	0.16	0.38	0.75	1.02	4.87	1.57	99.84
ACk	-40	50.02	10.87	7.92	0.42	0.14	0.37	0.69	1.14	26.75	1.54	99.87
Ck1	-66	36.89	7.37	7.31	0.26	0.16	0.35	0.76	2.38	42.68	1.70	99.87
Ck2	66+	26.57	3.99	7.17	0.10	0.19	0.23	0.77	2.35	56.75	1.80	99.93
----- P11 - Italva, fine, mixed, active, isohyperthermic, Calcic Argiustolls -----												
Ap	0-28	70.68	14.50	7.48	0.73	0.11	0.61	0.50	0.00	2.77	2.52	99.89
A2	-53	72.39	14.63	7.35	0.71	0.13	0.26	0.41	0.32	1.72	1.97	99.89
Bt	-88	67.95	17.92	8.33	0.77	0.05	0.20	0.27	0.20	1.95	2.27	99.90
Ck	88+	51.01	5.49	3.86	0.35	0.01	0.26	0.06	0.00	37.06	1.86	99.96
----- P12 - Cachoeiro de Itapemirim, fine, carbonatic, superactive, isohyperthermic, Typic Calciustolls -----												
Ap	0-10	70.94	12.21	7.07	0.76	0.06	0.40	0.82	0.27	5.77	1.58	99.90
A2	-27	71.03	12.56	7.18	0.80	0.06	0.30	0.81	0.80	4.84	1.50	99.89
Ck1	-42	66.61	10.91	6.74	0.77	0.05	0.25	0.61	0.81	11.63	1.50	99.90
Ck2	-66	63.24	11.99	3.53	0.88	0.06	0.24	0.58	0.64	17.61	1.09	99.87
Ck3	66+	45.25	8.00	5.04	0.55	0.03	0.30	0.39	0.71	38.19	1.45	99.91
----- Parent Material -----												
Amphibolite		54.73	9.22	10.42	1.63	0.11	3.25	4.26	1.93	8.54	5.16	99.26
Limestone		4.75	0.00	0.41	0.02	0.01	0.76	0.21	0.00	65.32	28.48	99.96
----- Standard Reference Material -----												
SRM2709a		70.79	13.16	6.70	0.48	0.07	0.64	2.28	1.16	2.31	2.11	99.68

The MgO has low variation through the soil profile with the average content of 1.7 ± 0.4 dag kg⁻¹ for A horizons, 1.6 ± 1.0 dag kg⁻¹ for argillic horizons (Bt) and 1.6 ± 0.3 dag kg⁻¹ for calcic horizons (Ck) (Table 4.3). The Na₂O and K₂O contents are less than 1 dag kg⁻¹ for all soil horizons, except for P6, in which the NaO content is 2.3 dag kg⁻¹ in the calcic horizon (Ck). This result may indicate the presence of primary weatherable minerals in the soil, probably hornblende and biotite inherited from the amphibolite rocks present at the region (Peixoto & Heilbron, 2010) as well as the incorporation of these elements into secondary minerals.

The P₂O₅ contents are slightly higher in the surface horizons, with average of 0.40 ± 0.1 dag kg⁻¹, than argillic (Bt) and calcic (Ck) horizons, with 0.23 ± 0.0 dag kg⁻¹ and 0.27 ± 0.0 dag kg⁻¹ respectively, probably due to the P cycling by plants (Table 4.3). The TiO₂ content is clearly greater for the soil profile derived from amphibolite rock (P5), ranging from 1.46 to 1.61 dag kg⁻¹ in the surface (A) and argillic (Bt) horizons (Table 4.3), while for the profiles derived from limestone the content ranges from 0.10 to 0.88 dag kg⁻¹, with the content decreasing with the depth. The TiO₂ content in pedon P5 may be interpreted as

presence of ilmenite due the higher concentration of Fe_2O_3 and TiO_2 than in the soils derived from limestone. The MnO content ranged from 0.01 to 0.20 dag kg^{-1} for all soils analyzed, and is consistent with the content found in both parent materials (Table 4.3).

The limestone, that appears be a mixture of calcite-dolomite, plays a key role as the main source of CaO, MgO and SiO_2 to the pedons P6, P11 and P12 (Table 4.3). The association of limestone and amphibolite may increase the Fe_2O_3 and Al_2O_3 contents in the soil matrix due both rocks are present in the same metamorphic site. In summary, the average content of major elements in each soil horizon and parent materials decreases in the following order:

Surface horizon (A)	-	$\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CaO} > \text{MgO} > \text{TiO}_2 > \text{K}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{MnO}$
Argillic horizon (Bt)	-	$\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{CaO} > \text{TiO}_2 > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O} > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{MnO}$
Calcic horizon (Ck)	-	$\text{SiO}_2 > \text{CaO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O} > \text{TiO}_2 > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{MnO}$
Amphibolite	-	$\text{SiO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CaO} > \text{MgO} > \text{K}_2\text{O} > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{Na}_2\text{O} > \text{TiO}_2 > \text{MnO}$
Limestone	-	$\text{CaO} > \text{MgO} > \text{SiO}_2 > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{K}_2\text{O} > \text{TiO}_2 > \text{MnO} > \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{O}$

3.2. Molecular ratios and soil-forming processes

Molecular ratios were calculated by dividing the elemental oxide percents by their molecular weight, and the changing molar proportions of elements with depth are used to interpret common soil-forming processes (Figure 4.4). The particle size distributions (Table 4.2) and total element concentrations (Table 4.3) do not suggest that the soils have received significant dust inputs, though it is possible that trace element, isotopes (Sr, Nd), or rare earth chemistry might reveal inputs.

The elemental mobility ratio (Figure 4.4a) is based on ionic potential (ionic charge/radius). Soluble cations with high mobility (Ca, Mg, K, Na) are elements with very low ionic potential, while cations with low mobility during chemical weathering and pedogenesis (Al, Th, Zr, Ti) are formed by elements with intermediate ionic potentials. Egli et al. (2003) have shown that the degree of weathering can be well expressed by the use of the immobile element Ti relative to more mobile ions. Indeed, the ratio of $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})/\text{TiO}_2$ was high for all pedons, and showed that pedons P6 and P12 have an enrichment of soluble cations that increases below 20 cm depth due the presence of calcic horizons (Ck), while the pedons P5 and P11 have soluble cation contents that decrease (Figure 4.4a). This observation is in agreement with the results of Retallack and Mindszenty (1994), which shown that the hydrolysis and calcification evident from molecular weathering ratios reflect a geochemical environment favorable for persistence of ilmenite during soil formation.

The bases loss (Figure 4.4b) was greater in the pedons P5 and P11 than in the P6 and P12, especially in the subsurface horizons where the argillic horizon (Bt) is present. Sheldon

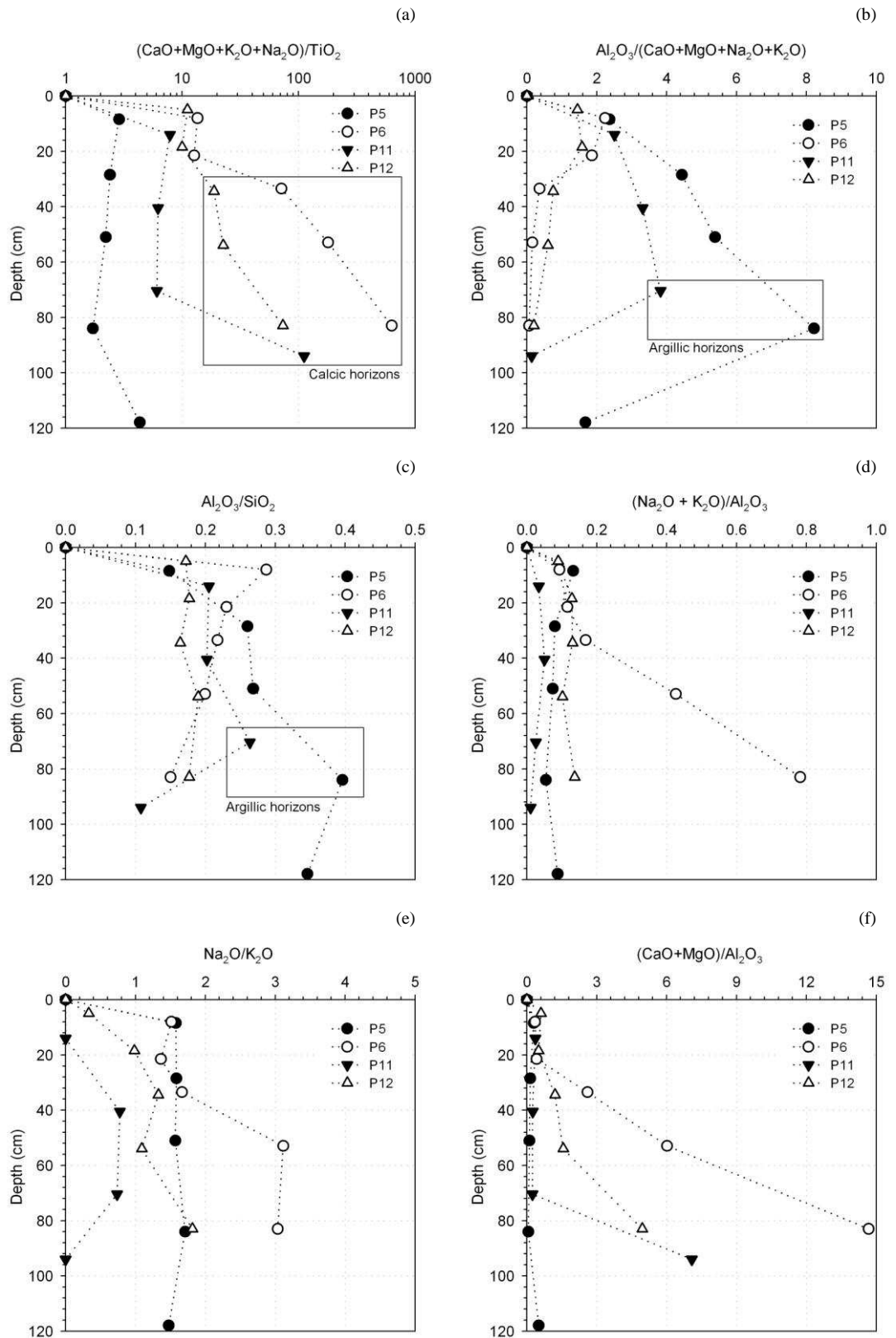


Figure 4.4. Selected molecular ratios: elemental mobility (a), bases loss (b), clay formation (c) salinization, (d) alkalization (e) and calcification (f).

et al. (2002) has shown that this ratio is usually less than 2 for Alfisols and Mollisols, but more than 2 in Ultisols (Soil Survey Staff, 2014). In Brazil, the soils that have been deeply weathered in the Central Plateau for geologically significant periods of time (Oxisols of Soil Survey Staff, 2014; and Latossolos of Embrapa, 2013), this ratio can reach up to 100 or more (Marques et al., 2004), indicating an intense acidification process of the soils. The base loss found in the argillic horizons of pedons P5 and P11 does not reflect low fertility since the base saturation value is close to hundred percent (Table 4.2).

The $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio may be related to the clay formation processes: the formation of kaolinite from other silicates is a partial de-silication process, with an increase in Al relative to Si. The $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio is similar in all pedons, with a small difference in the pedon P5 (Figure 4.4c). Such as the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio, the high clay content in the surface horizons of these pedons may indicate that the clay formation via in situ weathering is probably more significant than the vertical translocation of clay (lessivage) to form the argillic horizon. This observation can be even more plausible if we consider that these soils are formed by dissolution and residual accumulation from carbonate rocks, although some carbonate rocks do not produce much clay material (Velde & Meunier, 2008). According to Dregne (1976) the formation of argillic horizons in parent materials containing abundant fragments of calcareous rocks probably is reduced by the flocculating effect of calcium on clay particles. With flocculation, eluviation of silicate clay becomes more difficult since the floccules are relatively large and less subject to being carried in suspension through small soil pores. In other hand, experimental studies by Goss et al. (1973) indicated that clay particles can be translocated in a calcareous soil, despite the tendency of clay to flocculate in the presence of Ca^{2+} ions, if channels or pores are available and if precipitation is adequate (Holliday, 1985; Pal et al., 2003).

The $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio that represents the accumulation rates of salts (salinization) showed that only the pedon P6 has a slight enrichment of these elements in depth (Figure 4.4d). Nevertheless, alkalization process is given by $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ratios greater than one and this ratio increasing with depth where the pH is above 8.5 (Table 4.2), as seen for the pedon P6 (Figure 4.4e). Sodium is generally a more reliable indicator than potassium because it is more soluble than potassium and also less susceptible to diagenetic alteration (Bockheim & Hartemink, 2013). The high values of exchangeable sodium percentage (ESP), electrical conductivity (EC) and pH are others chemical features of the salinization process and their direct measure are used to classify the natric and salic horizons (Soil Survey Staff, 2014).

The calcification processes showed by ratio $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{Al}_2\text{O}_3$ had a continuous and strong increase from 30 cm depth in the pedon P6 with a small weathering and root growth zone in the soil surface. In the pedons 11 and 12 the calcification was weaker considering

that the ratio $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{Al}_2\text{O}_3$ can reach up to 10 or more in calcareous soils. (Figure 4.4f). This observation reveals the possibility of a petrocalcic horizon or plugged with carbonate in a deeper layer of pedon P6 where pCO_2 decreases and the CaO content is highest.

3.3. Mineralogy of the subsurface horizons (Bt and Ck)

The X-ray diffraction data are shown in the Figure 4.5. The main mineral in the sand fraction of all soils is the quartz, with small amounts of orthoclase (0.377 nm) in the argillic horizon (Bt) and calcite (0.303 nm; 0.249 nm; 0.229 nm) present in the calcic horizons (Ck) (Figure 4.5a). The silt fraction in the calcic horizon (Ck) of the carbonate soils (P6, P11, P12) is dominated by calcite as can be seen by the distribution and intensity of peaks 0.303 nm, 0.229 nm, 0.386 and 0.249, while quartz (0.335) and dolomite (0.288) are accessory minerals (Figure 4.5b). Chittamart et al. (2010) also found abundant amount of calcite in silt fraction of calcic horizons from Vertisols under tropical savanna climate. In the argillic horizon (Bt) of pedon P5, quartz and kaolinite are the major components of the silt fraction (Figure 4.5b). Kaolinite has been observed to occur as silt particles by others (Allen & Hajek, 1989). In the pedon P11 (Figure 4.5b) the peaks suggest the presence of a Ni-Mg-phyllsilicate [willemseite, $(\text{Ni};\text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$] (0.942 nm and 0.312 nm), formed by Ni incorporation within the talc-like minerals (Scheidegger et al., 1997; Brigatti, et al., 2006; Majumdar et al., 2014). Additionally, hornblende and ilmenite, (0.852 nm and 0.274 nm, respectively) were present, likely inherited from the parent material (Peixoto & Heilbron, 2010).

The clay fraction is widely represented for 2:1 minerals in the calcic horizons of pedons P6, P11 and P12, beyond moderate amount of kaolinite in the pedons P11 and P12 (Figure 4.5c). These results suggest pedogenic environments with different losses of bases, as related in the Figure 4.4b, where the 2:1 minerals are being altered to kaolinite by the weathering and leaching process. Calcite was also found in the clay fraction of calcic horizons of pedons P6, P11 and P12 (Figure 4.5c), but in smaller amounts as suggested by the intensity of peak 0.303 nm. Kaolinite is the dominant mineral in the clay fraction of argillic horizon from pedon P5 (Figure 4.5c), suggested by the peak height. In general, the clay fraction of the soils under the influence carbonate comprises considerable proportion of 2: 1 clay (Fanning and Allen, 1983; van Breemen and Buurman, 2002). However, in tropical soils the occurrence of these minerals is limited, which makes its presence as an important pedogenic environmental indicator (Kampf and Curi, 2012).

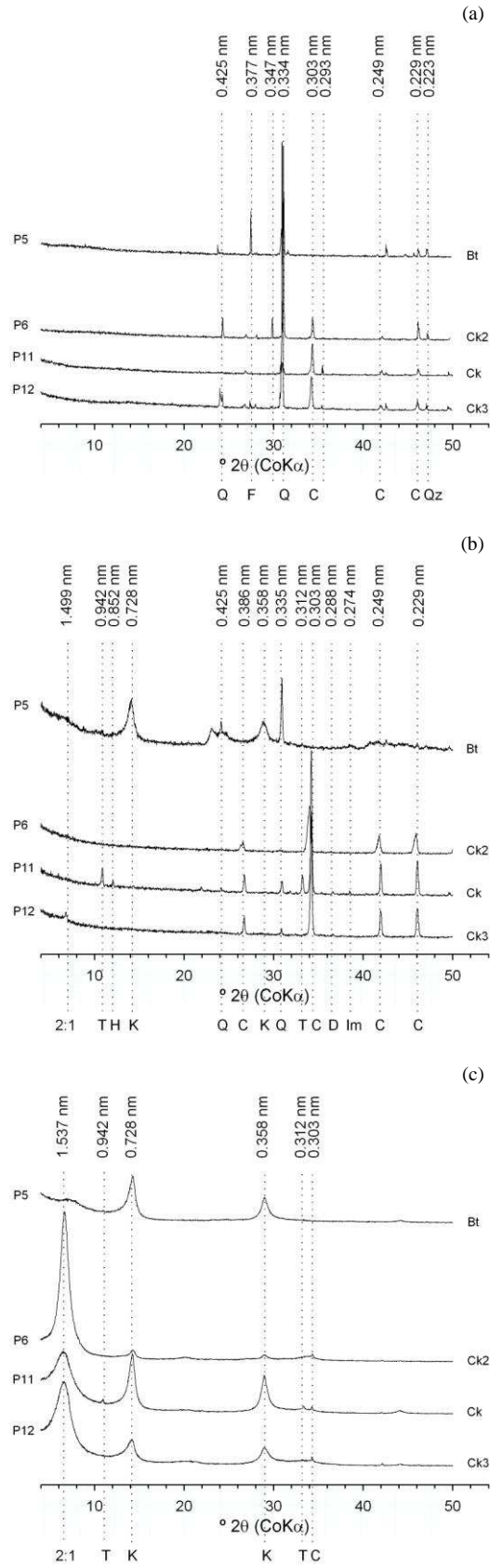


Figure 4.5. X-ray diffractograms of the fractions sand (a), silt (b) and clay (c). Q - Quartz; F - Feldspar; H - Hornblende; C - Calcite; D - Dolomite; T - Talc; Im - Ilmenite; 2:1 clay minerals; K - Kaolinite.

3.4. Total carbon and nitrogen contents of soils

The total carbon (TC) and nitrogen (N) content of soils are shown in the Table 4.4. The TC ranged of 0.22 to 10.03 % and these results represent the carbon sum of soil organic values of nearly 4 % (Table 4.2). In all soils, OC decreases gradually towards the base of the pedons while IC increases in the calcareous soils (Figure 4.6a). The high OC content in soils P6, P11, P12 is due to the association of OC with calcium carbonates, which has been suggested to stabilize humic compounds in a slightly transformed state and protects them against biodegradation (Duchaufour, 1982). The N contents ranged from 0.05 to 0.34 %, and were also highest in the carbonate soils (P6, P11, P12).

The ratio OC:N ranged from 4 to 11, with average of 7. The slight increase in the upper 40 cm shows the high activity zone of the microorganisms in the mollic epipedons (Figure 4.6b). Below of 40 cm, the ratio OC:N decreases until reach the lowest values. These values suggest either extensive biodegradation of the soil organic matter and possibly the accumulation of mineral forms of N.

Table 4.4. Carbon (TC) and nitrogen (N) contents of soils, stable isotope values ($\delta^{13}\text{C}$; $\delta^{15}\text{N}$) and radiocarbon ages (^{14}C) of soil organic matter.

Hor.	Depth cm	Soil		SOM			F ^c
		TC ^a ----- % -----	N	$\delta^{13}\text{C}$ (PDB) ----- ‰ -----	$\delta^{15}\text{N}$ (atm)	^{14}C age (BP) ^b years	
----- P5 -Italva, fine, mixed, semiactive, isohyperthermic, Pachic Argiustolls -----							
Ap	0-17	1.46	0.18	-20.06	9.65	-	0.47
A2	-40	1.24	0.14	-22.20	9.98	-	0.35
AB	-62	0.88	0.12	-22.57	11.11	-	0.35
Bt	-106	0.66	0.14	-23.78	12.47	-	0.31
C	106+	0.22	0.05	-24.74	13.81	-	0.00
----- P6 - Italva, fine-loamy, carbonatic, superactive, isohyperthermic, Typic Calciustolls -----							
Ap	0-16	3.92	0.34	-18.10	9.98	295	0.64
A2	-27	2.84	0.24	-20.09	9.89	-	0.49
ACk	-40	6.78	0.23	-20.22	9.55	1,995	0.48
Ck1	-66	8.53	0.19	-20.08	8.21	-	0.49
Ck2	66+	10.03	0.05	-21.21	8.06	6,565	0.00
----- P11 - Italva, fine, mixed, active, isohyperthermic, Calcic Argiustolls -----							
Ap	0-28	2.81	0.27	-21.07	8.96	980	0.42
A2	-53	1.71	0.15	-23.59	8.17	4,105	0.24
Bt	-88	1.01	0.11	-23.28	8.25	-	0.27
Ck	88+	8.41	0.09	-22.72	6.49	7,190	0.00
----- P12 - Cachoeiro de Itapemirim, fine, carbonatic, superactive, isohyperthermic, Typic Calciustolls -----							
Ap	0-10	3.82	0.29	-18.32	8.69	390	0.62
A2	-27	2.41	0.20	-19.81	8.98	-	0.51
Ck1	-42	3.39	0.13	-21.36	8.35	3,145	0.40
Ck2	-66	4.07	0.12	-21.25	8.25	-	0.41
Ck3	66+	7.99	0.11	-22.69	7.49	4,350	0.00

^a Total carbon; ^b years before present (± 20); ^c fraction of SOM gained following vegetation change;

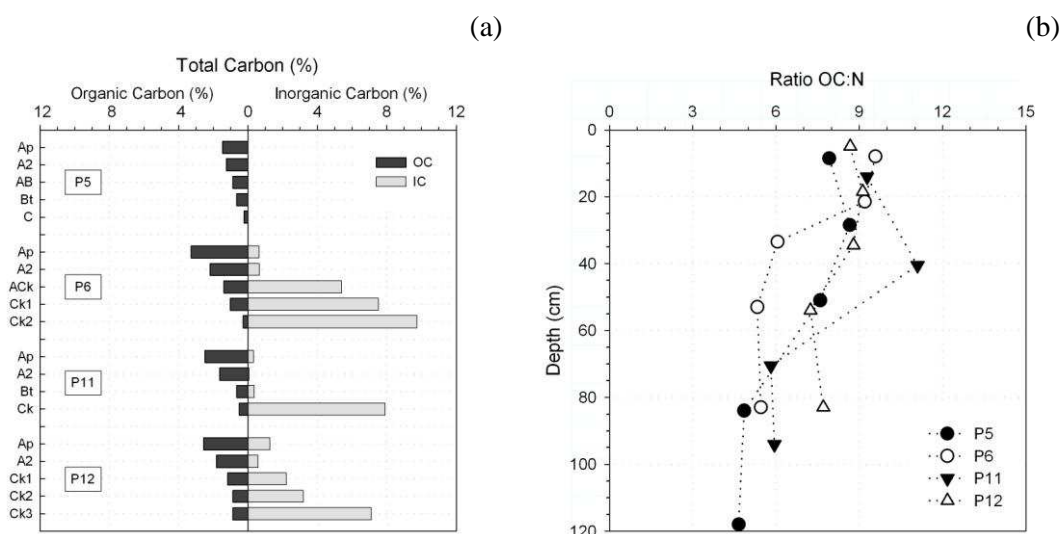


Figure 4.6. Distribution of organic carbon (OC) and inorganic carbon (IC = TC - OC) (a); Ratio of organic carbon (OC) to nitrogen (N) (b).

3.5. Isotopic composition of soil organic matter

The isotopic signatures of soil organic matter (SOM) are summarized in the Table 4.4 and Figure 4.7. Mean $\delta^{13}\text{C}$ values were -21.76‰ , -19.94‰ , -22.66‰ and -20.69‰ , for the pedons P5, P6, P11 and P12, respectively. These $\delta^{13}\text{C}$ values are largely reflective of C_3 flora, but show a clear $\delta^{13}\text{C}$ enrichment in the upper 40 cm due to anthropogenic replacement of the natural vegetation by pastures and sugar-cane (C_4).

In all pedons, the $\delta^{13}\text{C}$ values of SOM is positively correlated with OC content (Figure 4.7a), but the differences between topsoil and the deeper horizons ($\pm 1\text{ m}$) do not exceed 4‰ . This trend is not common for natural ecosystems, whereas the $\delta^{13}\text{C}$ values generally increase with depth in soils (O'Brien and Stout, 1978; Desjardins et al., 1994). However, Volkoff and Cerri (1987) found a depletion in $\delta^{13}\text{C}$ values at depth in three soil profiles under grass vegetation, where the $\delta^{13}\text{C}$ was of -15 to -18‰ in the A horizons and from -18 to -22‰ at depth. These authors attributed the $\delta^{13}\text{C}$ depletion to the free fulvic acid content in the soil humus. Krull et al. (2003) also observed a slight depletion of 2.2‰ with depth in the $\delta^{13}\text{C}$ values of Vertisols from southern Queensland, Australia.

Most authors report increases of 2 to 4‰ within the upper meter in soils under tropical forest (Volkoff et al., 1982), evergreen forest (Mariotti & Peterschmitt, 1994) and subtropical savanna (Boutton et al., 1998). This pattern of increasing $\delta^{13}\text{C}$ values with depth is attributed to isotopic fractionation during decomposition of plant material and humification (Agren et al., 1996; Boutton, 1996; Desjardins et al., 1996; Pessenda et al.,

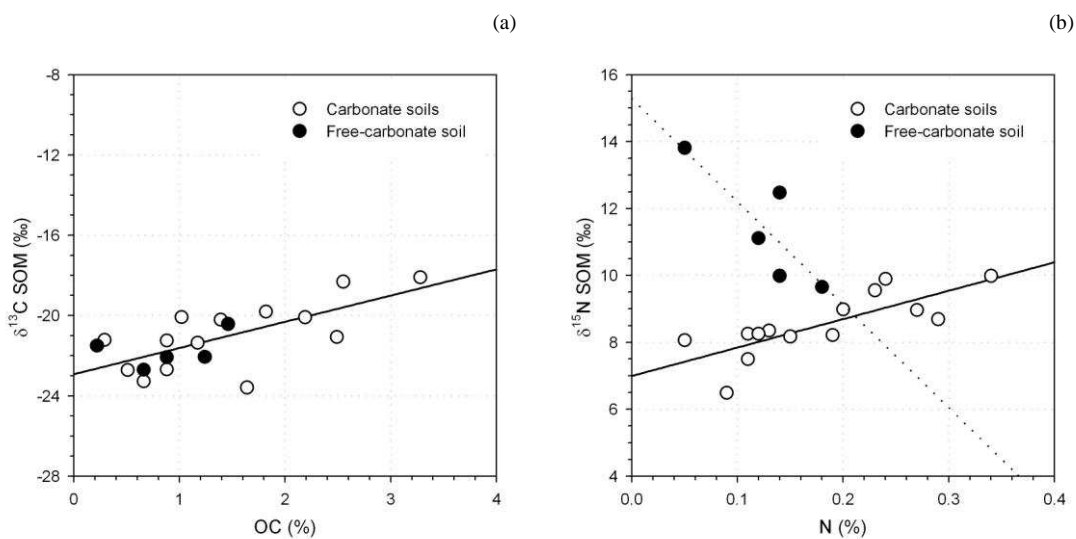


Figure 4.7. Relationship between the $\delta^{13}\text{C}$ value of SOM and organic carbon (OC) content (a); Relationship between $\delta^{15}\text{N}$ values and nitrogen (N) content (b).

1996; Freitas et al., 2001; Gouveia et al., 2002; Baisden et al., 2002; Pessenda et al., 2004). Soil $\delta^{13}\text{C}$ values tend to increase when the size of physical SOM fractions decreases (Vitorello et al., 1989; Feigl et al., 1995; Bernoux et al., 1998). According to Amundson and Baisden (2000), the trend in the $\delta^{13}\text{C}$ values of SOM with depth is rarely a simple, monotonic increase. More often, it is a rapid increase of approximately 1 ‰ over litter values in the first 20 cm of the mineral soil, followed by a slower increase. This trend is particularly typical of temperate deciduous forests (Balesdent et al., 1993), but may be interrupted by a sharp decrease in $\delta^{13}\text{C}$ values in the E horizons of podzols (Bertram & Schleser, 1982) and in soils with sombric horizons (Volkoff & Cerri, 1987).

The $\delta^{15}\text{N}$ values of SOM ranged from +6.69 to +13.81 ‰ (Table 4.4). The mean $\delta^{15}\text{N}$ values for each pedon were +11.46, +9.14, +7.97 and +8.35 ‰, for the pedons P5, P6, P11 and P12, respectively, and the overall mean was +9.28 ‰ (Table 4.4). Usually, the soil surface horizons have lower $\delta^{15}\text{N}$ values than subsurface horizons, due to atmospheric $\delta^{15}\text{N}$ values being approximately zero and invariable over a wide geographical area (Junk & Svec, 1958; Mariotti, 1983; Amundson et al., 2003), and from large isotopic fractionations at the organic N is transported downward through the soils (Baisden et al. 2002). However, exceptions to this pattern have been reported for very deep horizons in some forest soils, where $\delta^{15}\text{N}$ contents decrease (Shearer et al., 1978). According to Natelhoffer and Fry (1988), $\delta^{15}\text{N}$ values increase with soil depth or with decreasing organic N concentration. In this study, the results reveal two different patterns of $\delta^{15}\text{N}$ distribution in depth: enrichment with increasing depth for the free-carbonate soil (P5); and slight depletion with increasing depth for the carbonate soils (P6, P11, P12). In the pedon P5, the $\delta^{15}\text{N}$ increased ~ 4 ‰

within 1 m depth while in the pedons P6, P11 and P12, they decreased of 1 to 2 ‰ over the same depth interval. The $\delta^{15}\text{N}$ showed a positive relationship with N content in the carbonate soils, and the typical negative relationship in the carbonate-free soil (Figure 4.7b). This may correspond to the thesis that soils with carbonates have specific aggregation mechanisms that stabilize the SOM decomposition (Kloster et al, 2013).

Radiocarbon measurements indicate that the mean age of SOM increases with depth in the profile, ranging from less than 300 ^{14}C yr B.P. near the surface to 4000 - 7000 ^{14}C yr B.P. at a depth of 1 meter (Table 4.4). This date indicates that the majority of the SOM in pedons P6, P11 and P12 is of Holocene age. Other authors found similar results for SOM, where the values increased with depth in the profile, ranging from less than 200 ^{14}C yr B.P. near the surface to 2000 - 4000 ^{14}C yr B.P. at a depth of 1 meter (Lobo et al., 1980; Trumbore, 1993; Pessenda et al., 2009, 2010; Baisden et al., 2002). The SOM in the subsurface horizon of pedon P12 is younger than that in the other pedons by 2000 to 3000 ^{14}C yr, although it does increase in age with depth.

The F factor, based on stable C isotope values (Table 4.4), makes it possible to estimate the OC inputs from original and current vegetation (C_3 and C_4 , respectively) for each soil horizon (Figure 4.8), assuming the OC content of the bottom layer is derived only from natural vegetation (C_3). Pedons P6 and P12 appear to have greater inputs of organic carbon by C_4 vegetation than the other soils, which is consistent with the younger ^{14}C ages of the soil organic matter in these horizons.

Although the lands in Brazil have experienced by ice sheets, several authors reported climatic changes during the Pleistocene and Holocene that have influenced the distribution and evolution of different species (Behling, 2002; Sousa et al., 2004, Mantovani et al., 2006, Stefenon et al., 2007, Schögl et al., 2007; Stefenon et al., 2008). These climatic changes may

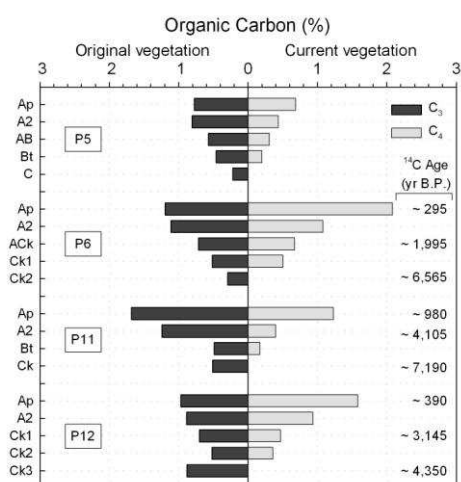


Figure 4.8. Distribution of organic carbon, by vegetation type, calculated from factor F, in Eq.3.2, and de ^{14}C age of organic matter in carbonate soils (P6, P11, P12).

have affected the vegetation in the northwestern Rio de Janeiro and southern Espirito Santo States. For example, some records from southeastern Brazil show that during pre- and full-glacial times, the present tropical semideciduous Forest and Cerrado (savanna to dry forest) were mostly replaced by grassland and some subtropical gallery forest, due to a colder climate with long dry periods (Behling & Lichte, 1997; Ledru et al., 1998). The transition to wetter climatic conditions started about 6000 to 5000 ¹⁴C yr B.P. in southeastern Brazil, and around 3000 ¹⁴C yr B.P. in southern Brazil (Behling 2002). Thus, the somewhat positive $\delta^{13}\text{C}$ values of the deepest soil horizons may partially reflect the remnants of this earlier floral community, one that was both more arid and contained greater abundances of grasses.

3.6. Isotopic composition of carbonates

Results from the isotope analyses of carbonates are summarized in Table 4.5 and Figures 4.9 and 4.10. In the pedon P5, there was no carbonate. In the remaining soils, the bulk soil carbonates (< 2 mm) $\delta^{13}\text{C}$ values ranged from -12.07 to -7.86 ‰ with an overall mean of -10.98 ‰. No significant differences between bulk soil carbonates (< 2 mm) and

Table 4.5. Stable isotope values ($\delta^{13}\text{C}$; $\delta^{18}\text{O}$) and radiocarbon ages (¹⁴C) of soil carbonates, carbonate nodules and limestone.

Sample	Depth cm	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$	¹⁴ C age	Pedogenic
		B.S. ^a	Edge ^b	Core ^c	B.S.	Edge	Core	(B.P.) ^e	CaCO ₃ ^d
		‰ (PDB)			‰ (PDB)			years	%
----- P5 - Italva, fine, mixed, semiactive, isohyperthermic, Pachic Argiustolls -----									
Ap	0-17	n.d.	-	-	n.d.	-	-	-	-
A2	-40	n.d.	-	-	n.d.	-	-	-	-
AB	-62	n.d.	-	-	n.d.	-	-	-	-
Bt	-106	n.d.	-	-	n.d.	-	-	-	-
C	106+	n.d.	-	-	n.d.	-	-	-	-
----- P6 - Italva, fine-loamy, carbonatic, superactive, isohyperthermic, Typic Calciustolls -----									
Ap	0-16	-7.86	-	-	-6.84	-	-	-	-
A2	-27	-9.92	-	-	-6.36	-	-	-	-
ACk	-40	-10.63	-11.87	-11.81	-5.82	-5.95	-5.88	-	92
Ck1	-66	-11.35	-11.96	-11.88	-5.44	-5.89	-5.88	-	97
Ck2	66+	-11.49	-11.58	-11.53	-5.43	-5.59	-5.66	30,350 ± 130	100
----- P11 - Italva, fine, mixed, active, isohyperthermic, Calcic Argiustolls -----									
Ap	0-28	-9.52	-	-	-4.95	-	-	-	-
A2	-53	n.d.	-	-	n.d.	-	-	-	-
Bt	-88	-11.70	-	-	-5.11	-	-	-	-
Ck	88+	-11.79	-11.94	-11.76	-4.78	-4.72	-4.76	32,010 ± 160	100
----- P12 - Cachoeiro de Itapemirim, fine, carbonatic, superactive, isohyperthermic, Typic Calciustolls -----									
Ap	0-10	-11.33	-	-	-5.28	-	-	-	-
A2	-27	-11.70	-	-	-5.31	-	-	-	-
Ck1	-42	-11.63	-	-	-4.56	-	-	-	-
Ck2	-66	-11.71	-	-	-4.49	-	-	-	-
Ck3	66+	-12.07	-12.20	-12.09	-4.79	-4.76	-4.74	39,840 ± 390	100
----- Limestone -----									
R	-	3.24	-	-	-8.29	-	-	-	-

n.d. = not detected; ^a Bulk soil carbonate; ^b Sample collected from the edge of carbonate nodules; ^c Sample collected from the core of carbonate nodules; ^d Salomons and Mook (1976).

carbonate nodules (< 20 mm) at the same depths were observed, even when bulk carbonates were compared to the interior of nodules (Table 4.5). The $\delta^{13}\text{C}$ values ranged from -12.20 to -11.58 ‰, within the edge of the carbonate nodules, and from -12.09 to -11.53 ‰, in the nodule interiors. The mean $\delta^{13}\text{C}$ values in the edges and interiors of the carbonate nodules were -11.91 and -11.81 ‰, respectively. These results show that the environmental conditions have not changed significantly during the period of carbonate nodule formation, as well as during the interval that the bulk carbonates have accumulated. The ^{14}C values from the soil carbonate reveals Upper Pleistocene ages, ranging from 30,350 to 39,840 years BP (Table 4.5). The radiocarbon ages of pedogenic carbonate have been shown to provide reliable evidence of the timing of carbonate accumulation (Amundson et al., 1994). Thus, the conditions of carbonate isotope composition appear to have remained relatively constant throughout the latest Pleistocene and the Holocene.

All the pedons have a decline in $\delta^{13}\text{C}$ values with increasing depth. However, below 40 cm depth the carbonate $\delta^{13}\text{C}$ values are approximately constant (Figure 4.9.a). It was also observed that the $\delta^{13}\text{C}$ values of SOM and bulk soil carbonates have shown the same behavior with increasing depth (Figure 4.9.a). The $\delta^{13}\text{C}$ value of limestone rock is +3.24 ‰, and this value falls in the range of marbles, altered limestones and normal marine limestones (Craig, 1953; Engel et al., 1958; Degens, 1967). The difference of ~15 ‰ between soil carbonates and limestone rock is due to influence of the soil CO_2 over recrystallization process of carbonates, and the complete recrystallization of the carbonate under pedogenic

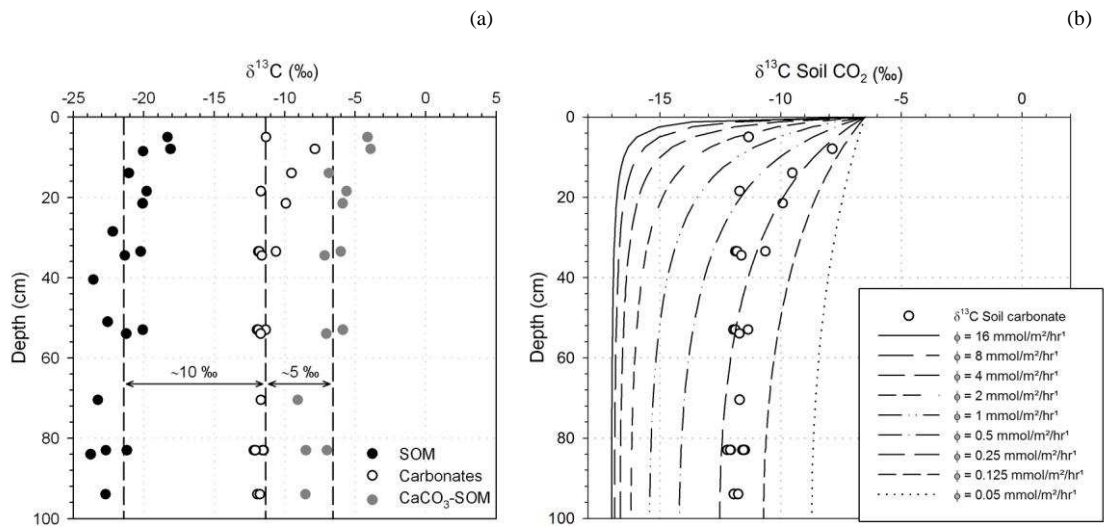


Figure 4.9. Distribution of $\delta^{13}\text{C}$ values from soil organic matter (SOM), carbonates (measured) and CaCO_3 -SOM equilibrium (calculated, see equation 4.4), with depth (a); Steady state carbon isotopic composition of soil carbon dioxide for different soil respiration rates using the model of Cerling (1984), modified by Amundson et al. (1998) (b). $P = 1 \text{ atm}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $D_s^{13} = 0.02091 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $L = 100 \text{ cm}$; $\delta^{13}\text{C}$ (respired CO_2) = -21.43 ‰; $\delta^{13}\text{C}$ (atmospheric) = -6.5 ‰, at 200 ppmV.

conditions. From the $\delta^{13}\text{C}$ values measured, was calculated that 100 % of the soil carbonates are of pedogenic origin, since the slightly higher ^{13}C contents near the surface are not from limestone, but reflects the increase in atmospheric CO_2 (Table 4.5).

The $\delta^{13}\text{C}$ mean value of soil carbonates is ~ 10 ‰ more positive than the $\delta^{13}\text{C}$ mean value of SOM ($\Delta^{13}\text{C}$), but this difference ranges from 7 to 11 ‰ depending on the soil horizon (Figure 4.9a). Our results differ slightly from those found by Cerling et al. (1989) in soils from United States and Pakistan, where the $\Delta^{13}\text{C}$ between coexisting organic matter and carbonate was ~ 14 ‰, at 25 °C. According to Cerling (1984), this systematic difference is attributed to the fractionations that occur during the following processes. The $\delta^{13}\text{C}$ value of pedogenic carbonates is derived from soil CO_2 , which in turn is obtained from respiration of living plants and the decomposition of plant compounds by soil microorganisms. The soil CO_2 is additionally impacted by the effects of diffusion by about 4.4 ‰, thus the $\delta^{13}\text{C}$ value of carbonate (in the case where all CO_2 is plant derived) can be calculated by following equation:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3\text{-SOM}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{SOM}} + 1000 \ln \alpha_{\text{Calcite}-\text{CO}_2} + \left[\frac{D(^{12}\text{CO}_2)}{D(^{13}\text{CO}_2)} \right] \quad [3.4]$$

where $\delta^{13}\text{C}_{\text{SOM}}$ is the $\delta^{13}\text{C}$ measured in the soil organic matter of each soil horizon; $1000 \ln \alpha_{\text{Calcite}-\text{CO}_2}$ is the isotope fractionation factor (9.8 ‰) at 25 °C (Deines et al., 1974); and $D(^{12}\text{CO}_2)$ and $D(^{13}\text{CO}_2)$ are the diffusion coefficients of ^{12}CO and ^{13}CO , respectively (4.4 ‰).

The carbonate $\delta^{13}\text{C}$ values calculated are ~ 5 ‰ more positive than the measured from pedogenic carbonates (Figure 4.9a), which may be attributed to atmospheric CO_2 . Salomons et al. (1976) suggest that repeated dissolution and precipitation will result in precipitated soil carbonate being dominated by the vegetation isotopic signal. Thus, it would be expected that the $\delta^{13}\text{C}$ value of pedogenic carbonates will reflect like the respired CO_2 , the isotopic composition of the vegetation (Cerling, 1984; Amundson et al., 1988; Cerling & Quade, 1993; Amundson et al., 1998), especially in this region of southeastern Brazil.

By modeling, the $\delta^{13}\text{C}$ value of soil CO_2 was estimated for different soil respiration rates using the $\delta^{13}\text{C}$ mean value of SOM and atmospheric CO_2 (Figure 4.9b). As can be seen in the Figure 4.9b, between the $\delta^{13}\text{C}$ mean value of SOM (~ 21 ‰) and soil carbonates (~ 11 ‰), the soil respiration rates ranged from 0.125 to 2 $\text{mmol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ hr}^{-1}$. Some authors reported that soil respiration rates for grassland soils during the growing season are typically 6 to 9 $\text{mmol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ hr}^{-1}$, and during the dry or cool non-growing season are about 0.5 to 2 $\text{mmol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ (Singh & Gupta, 1977; Schlesinger, 1977; Parker & Miller, 1983; Cerling et al., 1984. Quade et al., 1989).

Beyond the soil respiration rates obtained by modeling (Figure 4.9b), the mean of annual soil carbon production rates for our study areas were estimated by several regression equations, using the mean annual air temperature (MAAT) in °C, and by mean annual precipitation (MAP) in mm. Based on a MAAT of 24.2 and 24.3 °C, and MAP of 1141 and 992 mm, the mean of annual soil carbon production rates were of 814 ± 111 and 776 ± 128 gC m⁻² yr⁻¹, for Italva-RJ and Cachoeiro de Itapemirim-ES, respectively (Table 4.6). Our results agree with those published by Raich and Schlesinger (1992), who reported that the mean annual soil carbon production rates are of 673 ± 267 gC m⁻² yr⁻¹ for tropical and subtropical dry forest (Singh & Shukla, 1977; Rajvanshi & Gupta, 1986; Rout & Gupta, 1989), and of 1258 ± 180 gC m⁻² yr⁻¹ for tropical and subtropical moist forest (Maldague & Hilger, 1963; Ogawa, 1978; Richards, 1981; Tulaphitak et al., 1983; Keller et al., 1986; Wofsy et al., 1988; Kusar, 1989).

From the mean values of annual soil respiration rate (Table 4.6), the mean soil respiration rates were estimated in 7.742 and 7.385 mmol CO₂ m⁻² hr⁻¹, for Italva-RJ and Cachoeiro de Itapemirim-ES, respectively. However, the δ¹³C values of pedogenic carbonates have shown an isotopic equilibrium with lowest soil respiration rates, between 0.25 and 1 mmol CO₂ m⁻² hr⁻¹ (Figure 4.9b), suggesting that those pedogenic carbonates tend to form under low soil pCO₂ conditions when soils are dewatered and plants stressed (Quade et al., 2013).

The bulk soil carbonates (< 2 mm) δ¹⁸O values ranged from -6.84 to -4.49 ‰ with overall mean of -5.32 ‰ (Table 4.5). A small enrichment of ~1 ‰ occurs with increasing depth. No significant differences between bulk soil carbonates (< 2 mm) and carbonate nodules (< 20 mm) were observed, even for samples collected in the edges and interiors of nodules (Table 4.5). The δ¹⁸O values ranged from -5.95 to -4.72 ‰, on the edges of the carbonate nodules, and from -5.88 to -4.74 ‰, in the interior. These results suggest that precipitation of carbonate, over time, has experienced similar rainfall and soil water O isotope values. The limestone rock parent material has a δ¹⁸O value of -8.29 ‰ (Table 4.5). The present monthly rainfall δ¹⁸O values vary seasonally from approximately -5.4 to -2.0 ‰,

Table 4.6. Estimated annual soil respiration rate (SR), according to mean annual temperature (T = °C) and mean annual precipitation (P = mm).

Model	Equation ^a	r ²	SR (gC m ⁻² yr ⁻¹)	
			Italva (RJ)	C.Itapemirim (ES)
1	SR = (25.6 x T) + 300	0.42	918.5	922.8
2	SR = (0.391 x P) + 155	0.34	601.2	542.9
3	SR = (0.0178 x T x P) + 311	0.48	801.8	740.6
4	SR = (18.6 x T) + (0.192 x P) + 175	0.47	843.5	818.0
5	SR = (9.26 x T) + (0.0127 x T x P) + 289	0.50	862.9	820.8
6	SR = (9.88 x T) + (0.0344 x P) + (0.0112 x T x P) + 268	0.50	854.8	812.8
mean ± s.d.	-----		814 ± 111	776 ± 128

^a according to Raich and Schlesinger (1992).

with the lowest values in the summer (December to March), highest values in the winter (June to September). The mean annual average is -3.65 ‰. The O isotope values vary inversely to the monthly air temperature and precipitation amounts (Figure 4.10a).

The soil water $\delta^{18}\text{O}$ values, with mean value of -3.17 ‰, have shown isotope equilibrium with the rainfall (Figure 4.10b). The soil water $\delta^{18}\text{O}$ values, calculated from the soil carbonate, with mean values of -3.17 ‰, appear to be in isotope equilibrium with the present average rainfall (Figure 4.10b). It is difficult to determine if the carbonate reflects rainfall from a certain season, due to the likely mixing of rainwater in the soil over time. However, the surface horizons of several soils are clearly more negative than mean rainfall values, and must reflect the more negative rainfall that occurs in the summer months. The observation that these negative values are largely restricted to the surface is consistent with the likelihood that much of this summer precipitation is evapotranspired, and does not penetrate deeply into the soil. In contrast, rainfall occurring during the cooler months appears to migrate deeper into the soil, impacting the carbonates at greater depths.

The difference in the $\delta^{18}\text{O}$ values between mean values of soil water (calculated from the carbonate) and rainfall in the summer are ~ 1 ‰ higher than in the winter. Thus, it suggests greater isotope equilibrium between the $\delta^{18}\text{O}$ values of soil water and rainfall during the winter. Previous studies have assumed carbonate formation at or near mean annual temperature (Cerling & Quade, 1993; Mack & Cole, 2005; Dworkin et al., 2005). Nevertheless, Breecker et al. (2009) reported that pedogenic carbonate forms during warm, dry periods and does not record mean growing season conditions as typically assumed. Recently, Peters et al. (2013) reported warm season bias in carbonate formation, but $T(\Delta_{47})$

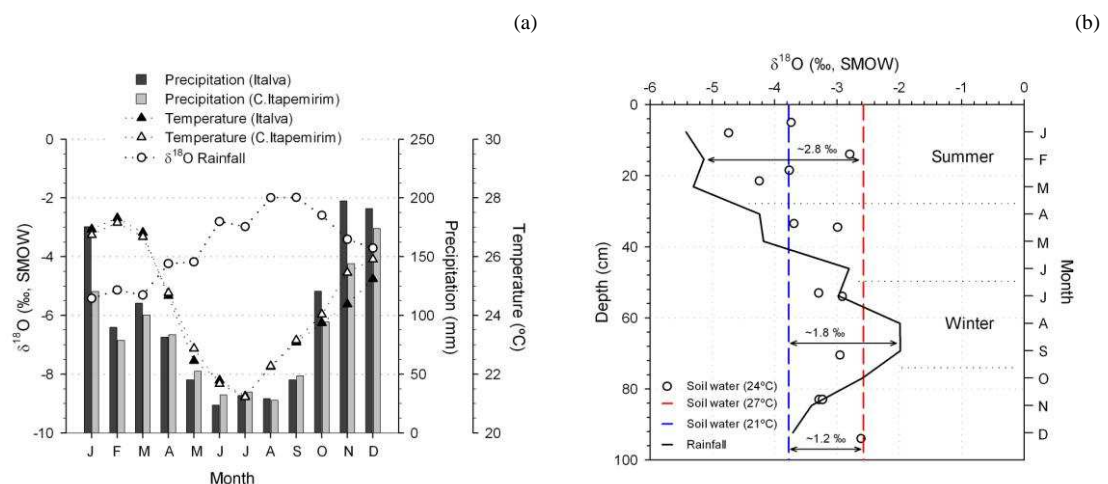


Figure 4.10. Distribution of monthly rainfall $\delta^{18}\text{O}$ values, air temperature and precipitation for both study sites (a); Distribution of soil water $\delta^{18}\text{O}$ values, calculated from carbonate O isotope values, at 24 °C (red line is the mean $\delta^{18}\text{O}$ value of soil water at 27 °C, and blue line is the mean $\delta^{18}\text{O}$ value of soil water at 21 °C) in depth and the monthly rainfall $\delta^{18}\text{O}$ values (b).

data for low elevation samples may instead indicate processes driving carbonate saturation during spring, fall, or other times throughout year.

3.7. Carbonate accumulation

All the carbonate soils (P6, P11, P12) in this study have calcic horizons within 100 cm of the soil surface, designated as ACk and Ck. These horizons are powdery and nodular (Wright, 2007). The carbonate accumulations are most significant below the mollic epipedon (Figure 4.2), with CaCO₃ equivalent reaching value of 90 % (Table 4.2) in the deepest Ck horizons. These values are very high considering that soils are in a tropical environment where the mean annual precipitation ranges from ~950 to ~1150 mm. As shown in Figure 4.11, there are large changes in the soil moisture regime throughout year. Excess water (P>ET) occurs only from November through January. The remaining months have a significant moisture deficit (P<ET). Thus, the most likely time for carbonate accumulation is from February – October.

The precipitation of calcium carbonate at depth in a soil profile occurs when the carbonate solubility is lost in the meteoric waters, which are naturally acidic due to dissolution of atmospheric and soil-respired CO₂. In part, the depth at which conditions of calcium-carbonate solubility change to insolubility is controlled by the flow of water through the unsaturated zone, that is, meteoric precipitation. After Jenny and Leonard (1934), some authors have showed a correlation between precipitation and depth to the horizon of carbonate accumulation (Blodgett, 1988; Retallack, 1994; Quade & Cerling, 1995; Caudill et al., 1996). However, the existence of a strong correlation between annual rainfall and depth

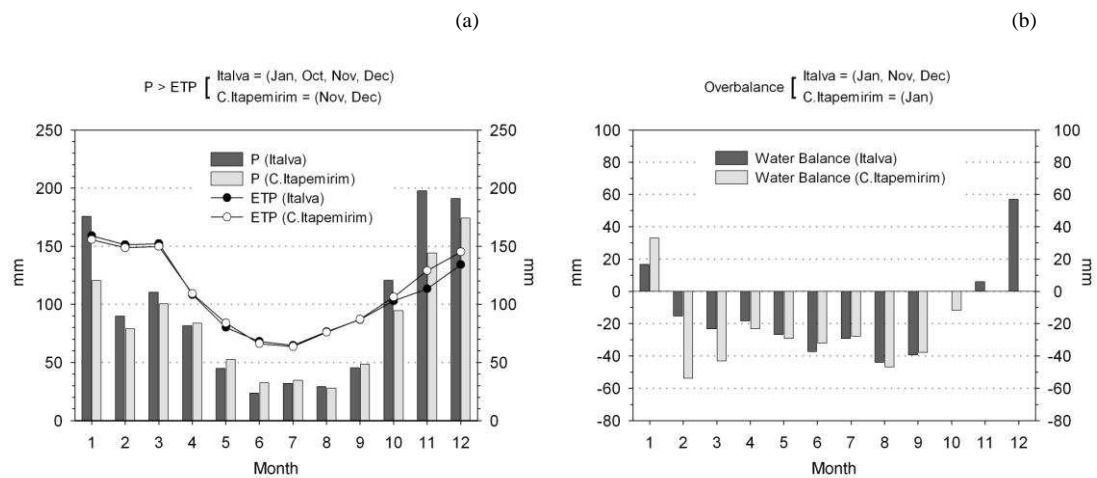


Figure 4.11. Mean monthly precipitation (P) and potential evapotranspiration (ETP) calculated according Thornthwaite (1948) for Italva and Cachoeiro de Itapemirim (a); Mean monthly water balance calculated according Thornthwaite and Mather (1955) for Italva and Cachoeiro de Itapemirim (b).

to the top of the carbonate horizon has been questioned by Royer (1999). But, a new compilation of depth to Bk data made by Retallack (2005) remarked the significant correlation with mean annual precipitation and temperature.

Beyond the major climatic control, the depth of carbonate accumulation depends on a balance among landscape form and soil water movement, at both profile and landscape scales (Birkeland, 1999). Most spring and underground waters from calcareous terrain are indeed close to saturation with carbonates (van Breemen & Protz, 1988). In this study, the pedons P6, P11 and P12 are located in Quaternary fluvial plains, where the watershed bedrock is associated to the limestone. Thus, the slope and the drainage water may also be associated with carbonate accumulations, especially in the soil subsurface horizons, due to the balance between the supply and leaching of Ca^{2+} ions into the soil.

3.8. Morphology of carbonate nodules in the calcic horizons

The photomicrographs of the external and internal forms of carbonate nodules are presented in the Figure 4.12. The photomicrographs show differences in the shape and size of the internal and external features. The external morphology has needle-shaped calcite and polyhedral crystals (Figure 4.12a, c, e). Needle-shaped calcite shows different degrees of development for each pedon. In pedons P6 and P11, there are polyhedral rounded crystals associated with micro-rods and needles, that appear to be semi-dissolved (Figure 4.12a, c), while in pedon P12 the needle calcite crystals are well developed and distinctive (Figure 4.12e).

The internal morphology of the carbonate nodules consists of accumulations of irregular and angular calcite crystals in the broken-rhombohedral and subhedral shapes (Figure 4.12b, d, f), and tubular filaments that have grown inside cavities in the nodules (Figure 4.12d, f). The filaments range from approximately 5 to 10 μm in diameter and have central hollows that are $\sim 1 \mu\text{m}$ diameter (Figure 4.12f). These hollows are similar to the diameter of roots, mycelium and hyphae. According to Kuznetsova & Khokhlova (2012), the micromorphology of carbonate accumulations is related primarily with water and temperature regimes of soils. Perfect crystals are assumed to grow in undisturbed conditions without abrupt changes in solution chemistry. In more humid or oscillating conditions, calcite crystals become irregular with rounded faces and holes, and form imperfect crystals with unclear borders and shapes (Khokhlova & Kuznetsova, 2002).

Some have reported that needle-shaped calcite forms in fast-changing water regimes from saturated soil solutions (Khokhlova et al., 2009). Other studies have related the precipitation of needle-shaped calcite to dynamic soil conditions, where an exceptionally

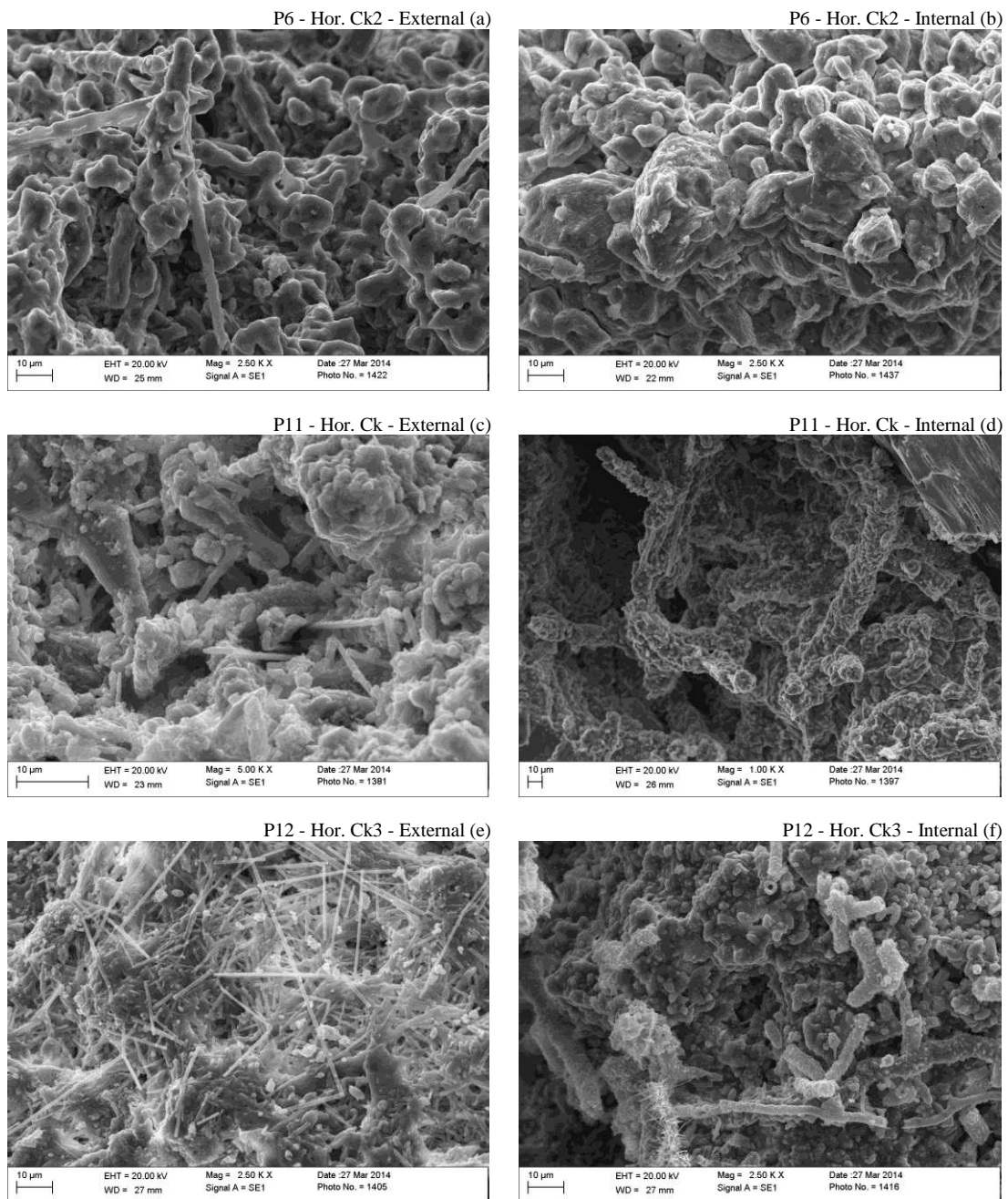


Figure 4.12. Scanning electron microscope (SEM) photomicrographs of the external (a, c and e) and internal (b, d and f) forms of carbonate nodules, collected in the calcic horizons (Ck) of pedons P6, P11 e P12.

high degree of calcite supersaturation can be reached in local microenvironments during root suction (Borsato et al., 2000). Morphological similarities between fungal hyphae and needle calcite are also observed in the soils, and suggest that they likely evolve in the soil solution from calcite crystals liberated during the degradation of fungal hyphae walls (Milliere et al., 2011).

The close association between calcified micro-filaments, needle calcite and micro rods in the K horizon, is assumed to result from the development of fungal hyphae at a depth where the CaCO_3 concentration in soil solution is high. Fungal hyphae concentrate CaCO_3 around individual hyphae and within hyphae in the mycelial strands. Bacteria developing in the organic matter of the hyphae release needle calcite from mycelial strands, explaining the infilling of pores by micro-rod and needle calcite.

4. CONCLUSIONS

The Mollisols described in this report have developed from alluvium limestone sediments and amphibolite rocks. They have mean contents of major elements within the mean values observed in other studies around the world. The SiO_2 is the main element of all horizons, followed by Al_2O_3 and Fe_2O_3 in the surface (A) and argillic (Bt) horizons. In the calcic horizon (Ck), CaO is the second major element in terms of content, followed by Al_2O_3 and Fe_2O_3 . The geochemistry results of these Mollisols and their parent materials show the trends of leaching and weathering of the major elements into the soils this calcareous province.

The main soil-forming processes consist of a set of bases loss and clay formation in the surface (A) and argillic horizons (Bt), and calcification in the subsurface horizons. Salinization of calcic horizon (Ck) in the pedon P6 was also observed, but not enough to classify as natric or salic horizons, according to Soil Taxonomy. The CaO content have a positive correlation with silt fraction, which is attributed to the calcification process and confirmed by the large presence of calcite. The mineralogy these calcic horizons are also formed by quartz and orthoclase in the sand fraction, and 2:1 minerals and kaolinite in the clay fractions. Dolomite, hornblende and talc-like minerals are also present in the soil mineralogy, but in smaller amounts.

The soil total carbon is divided in two main pools: organic and inorganic. The organic carbon decreases gradually towards the base of the pedons while IC shows a great increase in the carbonate soils (P6, P11, P12). Moreover, organic carbon content is clearly highest in the pedons with inorganic carbon due to the association with active form of calcium carbonates. The N contents and the ratio C:N reveal a low decomposition of the organic matter with a trend to decrease in depth, for all pedons studied.

Soil organic matter has depletion in the $\delta^{13}\text{C}$ values for both types of soils studied (carbonate soils; free-carbonate soil), and enrichment with increasing of organic carbon content. This depletion was attributed to degree of the soil organic matter decomposition but more data and knowledge about soil organic matter fractionation process are necessary to support this hypothesis. On the other hand, the soils have two different patterns of $\delta^{15}\text{N}$

distribution in depth: enrichment with increasing depth for the free-carbonate soil (P5); and slight depletion with increasing depth for the carbonate soils (P6, P11, P12). These trends are attributed to the specific aggregation mechanisms that stabilize the soil organic matter decomposition in presence of the active calcium carbonate form. The soil organic matter ^{14}C age ranged from ~295 years BP in the soil surface to 7190 years BP in the subsurface, and the age of subsurface soil organic matter should reflect the residence time since it was formed near the soil surface. The organic carbon content of bottom horizon was attributed only from natural vegetation (C_3). The pedons P6 and P12 have greater inputs of organic carbon by the current vegetation in the surface horizon (Ap) than the pedons P5 and P11, probably related to the younger age of the soil organic matter these horizons.

No significant isotope ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) differences between bulk soil carbonates (< 2 mm) and carbonate nodules (< 20 mm) were observed, even for samples collected in the edge and core of nodules, suggesting that the environmental conditions have not changed much from the beginning of the carbonate nodules precipitation. The ^{14}C values from soil carbonate reveal Upper Pleistocene ages, ranging in age, from 30.350 to 39.840 years BP, probably during the last glacial maximum. The $\delta^{13}\text{C}$ value of limestone rock falls in the range of marbles, altered limestones and normal marine limestones, and the soil carbonates are more than 90 % of pedogenic origin. The $\delta^{13}\text{C}$ values of pedogenic carbonates presented more isotope equilibrium with the vegetation than with atmosphere. The soil respiration rates suggest that the pedogenic carbonates tend to form under low soil pCO_2 conditions when soils are dewatered and plants stressed. The mean $\delta^{18}\text{O}$ values in the edge and core of the carbonate nodules suggest that precipitation of carbonate over time probably occurs always in the same season. Monthly rainfall $\delta^{18}\text{O}$ values ranged seasonally and inversely proportional to the air temperature and precipitation, and soil water $\delta^{18}\text{O}$ values presented isotope equilibrium with the rainfall, mainly in the winter.

The carbonate accumulations are more significant below the mollic epipedon, with CaCO_3 equivalent close to 90 % and presence of nodules in the deepest Ck horizons. The condition of high rainfall concentrated in a few months of the year may contribute to the carbonate dissolution, in the wet season, and reprecipitation at soil deepest layers during the dry season, when the soil pCO_2 is lower. Slope and drainage water may also be associated with carbonate accumulations, especially in the soil subsurface horizons, due to the balance between the supply and leaching of Ca^{2+} ions into the soil. The estimate of CaCO_3 accumulation rate ranged from approximately 1.02 to 1.56 $\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$, and has shown agreement with the results found in other carbonate soils of the world.

The photomicrographs of carbonate nodules showed differences in the shape and size of the internal and external morphology. The external morphology is mainly represented by needle calcite and polyhedral rounded crystals, while the internal morphology is formed by

massive accumulation of irregular and angular calcite crystals in the broken-rhombohedral and subhedral shapes and tubular filaments that grown up inside the cavities of the nodules.

6. REFERENCES

- AGREN, G.I., BOSATTA, E., BALESSENT, J. Isotope discrimination during decomposition of organic matter: a theoretical analysis. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 60, p.1121-1126, 1996.
- ALLEN, B.L.; HAJEK, B.F. Mineral occurrence in soil environments. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Editors), **Minerals in Soil Environments**, 2nd ed. Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 199-278, 1989.
- AMUNDSON, R., AUSTIN, A.T., SCHUUR, E.A.G., YOO, K., MATZEK, V., KENDALL, C., UEBERSAX, A., BRENNER, D., BAISDEN, W.T. Global patterns of the isotopic composition of soil and plant nitrogen. **Global Biogeochemical cycles**, 17, 1, 1031, 2003.
- AMUNDSON, R.; BAISDEN, W.T. Stable isotope tracers in soil organic matter studies. In **Methods in Ecosystem Sciences**. SALA, O.E.; JACKSON, R.B.; MOONEY, H.A.; HOWARTH, R., Springer-Verlag, pp. 117–137, 2000.
- AMUNDSON, R.; CHADWICK, O.; SOWERS, J.; DONER, H. The stable isotope chemistry of pedogenic carbonates at Kyle Canyon, Nevada, **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 53, 201–210, 1989.
- AMUNDSON, R., STERN, L., BAISDEN, T., WANG, Y. The isotopic composition of soil and soil-respired CO₂. **Geoderma**, 82, 83–114, 1998.
- BAISDEN, W.T.; AMUNDSON, R.; BRENNER, D.L. A multiisotope C and N modeling analysis of soil organic matter turnover and transport as a function of soil depth in a

- California annual grassland soil chronosequence. **Global Biogeochem. Cycles**, 16(4), 1135, 2002.
- BALESDENT, J.; GIRARDIN, C.; MARIOTTI, A. Site-related $\delta^{13}\text{C}$ of tree leaves and soil organic matter in a temperate forest. **Ecology**, v. 74, p.1713-1721; 1993.
- BAYLISS, P., ERD, R.C., MROSE, M.E., ROBERTS, A.C., SABINI, A.P. **Mineral powder diffraction file - data book**, Sets 1–42, 3rd ed., International Center for Diffraction Data, Newtown Square, Pennsylvania, 782 p., 1993a.
- BAYLISS, P., ERD, R.C., MROSE, M.E., ROBERTS, A.C., SABINI, A.P. **Mineral powder diffraction file - search manual**, Sets 1–42, 3rd ed., International Center for Diffraction Data, Newtown Square, Pennsylvania, 596 p., 1993b.
- BEHLING, H.; ARZ, H.W.; PÄTZOLD, J.; WEFER, G. Late Quaternary vegetational and climate dynamics in southeastern Brazil, inferences from marine core GeoB 3229-2 and GeoB 3202-1. **Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol**, 179: 227–243, 2002.
- BEHLING, H.; LICHTER, M. Evidence of dry and cold climatic conditions at glacial times in tropical southeastern Brazil. **Quaternary Research**, 48, 348–358, 1997.
- BERNOUX, M.; CERRI, C.C.; NEILL, C.; de MORAES, J.F.L. The use of stable carbon isotopes for estimating soil organic matter turnover rates. **Geoderma**, v. 82, p.43-58, 1998.
- BERTRAM, H.G.; SCHLESER, G.H. The $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratios in a north-German podzol. In: SCHMIDT, H.L.; FORSTEL, H.; HEINZINGER, K., eds. **Stable Isotopes**. Amsterdam, Elsevier, p.115-120; 1982.
- BIGARELLA, J.J., BECKER, R.D., PASSOS, E. **Estrutura e origem das paisagens tropicais e subtropicais**, V.2. UFSC – Florianópolis, 1996.
- BIRKELAND, P.W. **Soils and Geomorphology**, 3rd ed. Oxford Univ. Press, NY, 1999.
- BLODGETT, R.H. Calcareous paleosols in the Triassic Dolores Formation, southwestern Colorado. In: REINHARDT, J., SIGLEO, W.R. (Eds), **Paleosols and Weathering**

- through Time: Principles and Applications. **Geological Society of America Special Paper**, v. 216, p. 103–121, 1988.
- BLOUNT, A. M.; WILLIAMS, D.; JENKINS, J.; WARNER, B. Expandable layer silicates associated with the hydrothermal talc deposits of Murphy, North Carolina. **Economic Geology**, v. 78, p. 486-97, 1983.
- BOCKHEIM, J. G.; HARTEMINK, A. E. Salic horizons in soils of the USA. **Pedosphere**, 23(5): 600–608, 2013.
- BORG, L.E.; BANNER, J.L. Neodymium and strontium isotopic constraints on soil sources in Barbados, West Indies. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 60, 4193– 4206, 1996.
- BORSATO, A., FRISIA, S., JONES, B., van der BORG, K. Calcite moonmilk: crystal morphology and environment of formation in caves in the Italian Alps. **Journal of Sedimentary Research**, 70, 1171–1182, 2000.
- BOUTTON, T.W. Stable carbon isotopes ratios of soil organic matter and their use of indicators of vegetation and climate change. In: BOUTTON, T.W.; YAMASAKI, S. (Eds.), **Mass Spectrometry of Soils**. Dekker, New York, pp. 47–82, 1996.
- BRENNER, D. L.; BAISDEN, W.T.; KENDALL, C.; HARDEN, J.; AMUNDSON, R. Soil N and ¹⁵N variation with time in a California annual grassland ecosystem. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 65(22), 4171-4186, 2001.
- BRIGATTI, M.F., GALÁN, E., THENG, B.K.G. Structures and mineralogy of clay minerals. In: BERGAYA, F., THENG, B.K.G., LAGALY, G. (Eds.), **Handbook of Clay Science**. Elsevier, Amsterdam, pp. 19–86, 2006.
- BRONGER, A.; BRUHN-LOBIN, N. Palaeopedology of Terrae rossae-Rhodoxeralfs from Quaternary calcarenites in NW Morocco. **Catena**, 28: 279-295, 1997.
- CAUDILL, M.R.; DRIESE, S.G.; MORA, C.I. Preservation of a paleo-Vertisol and an estimate of late Mississippian paleoprecipitation. **Journal of Sedimentary Research**, 66A, p. 58-70, 1996.

- CERLING, T.E., QUADE, J. Stable carbon and oxygen isotopes in soil carbonates. In: SWART, P.K., LOHMANN, K.C., McKENZIE, J., SAVIN, S. (Eds.), **Climate Change in Continental Isotopic Records**. AGU, Geophys. Monogr. 78, 217–231, 1993.
- CERLING, T.; QUADE, J.; WANG, Y.; BOWMAN, J.R. Soil and paleosols as ecologic and paleoecologic indicators. **Nature**, 341: 138- 139, 1989.
- CERLING, T.E. The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relation to climate. **Earth Planet, Sci. Lett.**, 71: 229-240, 1984.
- CHITTAMART, N.; SUDDHIPRAKARN, A.; KHEORUENROMNE, I.; GILKES, R.J. The pedo-geochemistry of Vertisols under tropical savanna climate. **Geoderma**, v. 159, p. 304-316, 2010.
- CORNU, S.; CATTLE, J.A.; SAMOUELIAN, A.; LAVEUF, C.; GUILHERME, L.R.G.; Alberic, P. Impact of redox cycles on manganese, iron, cobalt, and lead in nodules. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 73, pp. 1231–1241, 2009.
- CRAIG, H. The geochemistry of stable carbon isotopes. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 3: 53-92, 1953.
- DEGENS, E.T. Stable isotope distribution in carbonates. In: **Carbonate Rocks**, Part B, eds. CHILINGAR, G.V., BISSELL, H.J., FAIRBRIDGE, R.W., Elsevier, Amsterdam, pp.194-208, 1967.
- DEINES, P.; LANGMUIR, D; HARMON, R.S. Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of groundwater. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 38, 1147–1164, 1974.
- DELGADO, R., MARTIN-GARCIA, J.M., OYONARTE, C., DELGADO, G. Genesis of the Terra Rossa of the Sierra Gádor (Andalusia, Spain). **European Journal of Soil Science**, 54: 1-16, 2003.
- DESJARDINS, T., ANDREUX, F., VOLKOFF, B., CERRI, C.C. Organic carbon and ¹³C contents in soils and soil size-fractions, and their changes due to deforestation and pasture installation in eastern Amazonia. **Geoderma**, v. 61, p.103–118, 1994.

- DESJARDINS, T., FILHO, A.C., MARIOTTI, A., CHAUVEL, A., GIRARDIN, C. Changes of the forest-savanna boundary in Brazilian Amazonia during the Holocene as revealed by soil organic carbon isotope ratios. **Oecologia**, 108, 749–756, 1996.
- DREGNE, H.E. **Soils of arid regions**. Developments in Soil Science, v. 6, Elsevier, Amsterdam, 237p., 1976.
- DUCHAUFOR, P. **Pedology: pedogenesis and classification** (trans. Paton, T.R.). George Allen and Unwin, London, UK, 448 pp., 1982.
- DWORKIN, S. I.; NORDT, L.; ATCHLEY S. Determining terrestrial paleotemperatures using the oxygen isotopic composition of pedogenic carbonate. **Earth Planet. Sci. Lett.**, 237, 56–68, 2005.
- EGLI, M.; MERKLI, C.; SARTORI, G.; MIRABELLA, A.; PLOTZE, M. Weathering, mineralogical evolution and soil organic matter along a Holocene soil toposequence developed on carbonate-rich materials. **Geomorphology**, 97(3-4): 675-696, 2008.
- EGLI, M.; MIRABELLA, A.; SARTORI, G.; FITZE, P. Weathering rates as a function of climate: results from a climosequence of the Val Genova (Trentino, Italian Alps). **Geoderma**, v. 111, p.99–121, 2003.
- EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3.ed. Brasília, 353p., 2013.
- ESWARAN, H.; REICH, P.F.; KIMBLE, J.M.; BEINROTH, F.H.; PADMANABHAN, E.; MONCHAROEN, P. Global carbon sinks. In: **Global Climate Change and Pedogenic Carbonates**, LAL, R.; KIMBLE, J.M.; STEWART, B. A. (eds.) CRC/Lewis Press, Boca Raton, Fla., pp. 15–26, 2000.
- FREITAS, H.A., PESSEDA, L.C.R., ARAVENA, R., GOUVEIA, S.E.M., RIBEIRO, A.S., BOULET, R. Late Quaternary climate change in southern Amazon inferred from 17,000 year vegetation dynamic record from soil organic matter, using $\delta^{13}\text{C}$ and ^{14}C dating. **Quaternary Research**, 55 (1), 39–46, 2001.

- GASPARATOS, D.; TARENIDIS, D.; HAIDOUTI, C.; OIKONOMOU, G. Microscopic structure of soil Fe–Mn nodules: environmental implication. **Environmental Chemistry Letters** 2, 175–178, 2005.
- GOSS, D.W., SMITH, S.J., STEWART, B.A. Movement of added clay through calcareous materials. **Geoderma**, 9, 97–103, 1973.
- GOUVEIA, S.E.M., PESSENDA, L.C.R., ARAVENA, R., BOULET, R., SCHEEL-YBERT, R., BENDASSOLI, J.A., RIBEIRO, A.S., FREITAS, H.A. Carbon isotopes in charcoal and soils in studies of paleovegetation and climate changes during the late Pleistocene and the Holocene in the southeast and centerwest regions of Brazil. **Global and Planetary Change**, 33 (1–2), 95–106, 2002.
- HARRIS, W. G.; ZELAZNY, L. W.; BAKER, J. C. Depth and particle size distributions of talc in a Virginia Piedmont Ultisol. **Clays and Clay Minerals**, v. 32, 227-30, 1984.
- HEILBRON, M.; MACHADO, N. Timing of terrane accretion in the Neoproterozoic-Eopaleozoic Ribeira Orogen (SE Brazil). **Precambrian Research**, v. 125, p. 87-112, 2003.
- HOLLIDAY, V.T. Early and middle Holocene soils at the Lubbock Lake archeological site, Texas. **Catena**, 12, 61–78, 1985.
- IAEA. Global network of isotopes in precipitation. Water Resource Programme, GNIP Database, 2015. http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_gnip.html.
- IUSS Working Group WRB. **World Reference Base for Soil Resources**. World Soil Resources Reports no 106, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, 191pp, 2014.
- JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis - Advanced course**. 2nd ed. Madison, WI, 1979.
- JENNY, H. **Factors of soil formation: a system of quantitative pedology**. McGraw-Hill, New York, 281 pp., 1941.
- JENNY, H., LEONARD, C.D. Functional relationships between soil properties and rainfall. **Soil Science**, 38, 363–381, 1934.

- JENNY, H. **The soil resource: Origin and behavior**. Ecological Studies Vol. 37, Springer-Verlag, New York, 377pp., 1980.
- JUNK, G.; SVEC, H.V. The absolute abundance of the nitrogen isotopes in the atmosphere and compressed gas from various sources, **Geochim. Cosmochim. Acta**, 14, 234–243, 1958.
- KABATA-PENDIAS, A. **Trace Elements in Soils and Plants**. 4th ed., CRC Press LLC, USA, 505 pp., 2011.
- KELLER, M.; KAPLAN, W.A.; WOFSY, S.C. Emissions of N₂O, CH₄, and CO₂ from tropical forest soils. **J. Geophys. Res.**, 91, 11791-11802, 1986.
- KHADKIKAR, A.S. Elemental composition of calcites in late Quaternary pedogenic calcretes from Gujarat, western India. **Journal of Asian Earth Sciences**, 25, 893–902, 2005.
- KHOKHLOVA, O. S., KUZNETSOVA, A.M., KHOKHLOV, A.A. Transformation pathway of carbonate pedofeatures based on their micromorphology and carbon isotope data in the Northern Caucasus region, Russia. **Journal of Mountain Science, Micromorphological Studies in Soil Science**, 6, 139-146, 2009.
- KHOKHLOVA, O.S.; KUZNETSOVA, A.M. Morphology of pedogenic carbonate accumulations by changing environmental conditions in soils dry-steppe zones of the Southern Cis-Ural. **Eurasian Soil Science**, 11, 1371-1379, 2002.
- KLOSTER, N.; BRIGANTE, M.; ZANINI, G.; AVENA, M. Aggregation kinetics of humic acids in the presence of calcium ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 427, pp. 76–82, 2013.
- KRULL, E.S.; SKJEMSTAD, J.O. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ profiles in ^{14}C -dated oxisol and vertisols as a function of soil chemistry and mineralogy. **Geoderma**, 112: 1–29, 2003.
- KURSAR, T. A. Evaluation of soil respiration and soil CO₂ concentration in a lowland moist forest in Panama. **Plant Soil**, 113, 21-29, 1989.

- LACERDA, M. P. C.; ANDRADE, H.; QUÉMÉNEUR, J. J. G. Pedogeochemical in alteration profiles in the region of Lavras, Minas Gerais. I – major elements - main oxides. **R. Bras. Ci. Solo**, 26:75-85, 2002.
- LANDI, A.; MERMUT, A.R.; ANDERSON, D.W. Origin and rate of pedogenic carbonate accumulation in Saskatchewan soils, Canada. **Geoderma**, 117, 143:156, 2003.
- LEDRU, M-P.; SALGADO-LABOURIAU, M.L.; LORSCHBITTER, M.L. Vegetation dynamics in southern and central Brazil during the last 10,000 yr B.P. **Rev Paleobot Palynol**, 99: 131–142, 1998.
- LOBO, P.F.s.; BARRERA, D.S.; SILVA, L.F.; FLEXOR, J.M. Carbon isotopes on the profile of characteristic soil of the south of the state of Bahia (Brazil). **R. Bras. Ci. Solo**, 4:79-82, 1980.
- LOEPPERT, R.H. Chemistry of iron oxides in calcareous systems. In: STUCKI, J.W.; GOODMAN, B.A. & SCWERTMANN, U., eds. **Iron in soils and clays minerals**. Proceeding. Dordrecht, p. 267-308, 1988.
- MACHETTE, M.N. Calcic soils of the southwestern United States. In: Weide, D.L. (Ed.), **Soils and Quaternary Geomorphology of Southwestern United States. Geol. Soc. Am. Spec.**, vol. 203. Boulder, CO, pp. 1– 21, 1985.
- MACK G. H.; COLE D. R. Geochemical model of $\delta^{18}\text{O}$ of pedogenic calcite versus latitude and its application to Cretaceous palaeoclimate. **Sediment. Geol.**, 174, 115–122, 2005.
- MAJUMDAR, A.S.; KING, H.E.; JOHN, T.; KUSEBAUCH, C.; PUTNIS, A. Pseudomorphic replacement of diopside during interaction with (Ni,Mg)Cl₂ aqueous solutions: Implications for the Ni-enrichment mechanism in talc- and serpentine-type phases. **Chemical Geology**, 380, 27–40, 2014.
- MALDAGUE, M. E.; HILGER, F. Observations faunistiques et microbiologiques dans quelques biotopes forestiers equatoriaux. In: **Soil organisms**. DOEKSEN, J.; Van der DRIFT, J. (Eds), Amsterdam/Holland, North-Holland, Publ. Comp., 368-374, 1963.

- MANTOVANI, A.; MORELLATO, A.P.C.; REIS, M.S. Internal genetic structure and outcrossing rate in a natural population of *Araucaria angustifolia* (Bert.) O. Kuntze. **J Hered**, 97: 466–472, 2006.
- MARION, G.M., SCHLESINGER, W.H. Quantitative modeling of soil forming process in desert: the CALDEP and CALGYP models. In: BRYANT, R.B., ARNOLD, R.W. (Eds.), Quantitative modeling of soil forming processes. **SSSA Special Publication**, vol. 39. Madison, WI, pp. 129–145, 1994.
- MARIOTTI, A., Atmospheric nitrogen is a reliable standard for 15-N abundance measurements, **Nature**, 303, 685–687, 1983.
- MARIOTTI, A.; PETERSCHMITT, E. Forest savanna ecotone dynamics in India as revealed by carbon isotope ratios of soil organic matter. **Oecologia**, v. 97, p.475-480, 1994.
- MARQUES, J. J.; SCHULZE, D. G.; CURI, N.; MERTZMAN, S. A. Major element geochemistry and geomorphic relationships in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma**, v. 119, n.3-4, p. 179-195, 2004a.
- MARQUES, J. J.; SCHULZE, D. G.; CURI, N.; MERTZMAN, S. A. Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma**, v. 121, p. 31-43, 2004b.
- MIDWOOD, A.J.; BOUTTON, T.W. Soil carbonate decomposition by acid has little effect on the $\delta^{13}\text{C}$ of organic matter. **Soil Biol. Biochem.**, 30:1301-1307, 1998.
- MILLIÈRE, L., HASINGER, O., BINDSCHEDLER, S., CAILLEAU, G., SPANGENBERG, J.E., VERRECCHIA, E.P. Stable carbon and oxygen isotope signature of pedogenic needle fibre calcite: further insight into its origin and relationship with soil conditions. **Geoderma**, 161, 74–87, 2011.
- MILNES, A.R.; FITZPATRICK, R.W. Titanium and zirconium minerals. In: J DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. **Minerals in soil environments**. Madison, Soil Science Society of America, 2nd ed., p.379-438, 1989.
- MORESI, M.; MONGELLI, G. The relation between the terra rossa and the carbonate free residue of the underlying limestones and dolostones in Apulia, Italy. **Clay Minerals**, 23: 439-446, 1988.

- MUHS, D.R.; Bush, C.A.; Stewart, K.C.; Rowland, T.R. Geochemical evidence of Saharan dust parent material for soils developed on Quaternary limestones of Caribbean and western Atlantic islands. **Quat. Res.**, 33, 157– 177, 1990.
- NAHON, D. B.; COLIN, F. Chemical weathering of orthopyroxenes under lateritic conditions. **American Journal Science**, v. 282, p.1232-43, 1982.
- NATELHOFFER, K.J.; FRY, B. Controls on natural nitrogen-15 and carbon-13 abundances in forest soil organic matter. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 52:1633-1640, 1988.
- NORDT, L.; HALLMARK, C.; WILDING, L.;BOUTTON, T. Quantifying pedogenic carbonate accumulations using stable carbon isotopes. **Geoderma**, 82:115–136, 1998.
- O'BRIEN, B.J., STOUT, J.D. Movement and turnover of soil organic matter as indicated by carbon isotopes measurements. **Soil Biol. Biochem.** 10, 309–317, 1978.
- OGAWA, H. Litter production and carbon cycling in Pasch Forest. **Malay. Nat. J.**, 30, 367-373, 1978.
- OLIVEIRA, C.; KER, J.C.; CURI, N.; DUARTE, M.N.; FONTES, L.E.F. Characterization of iron-manganese concretions of limestone-derived soils from northern Minas Gerais. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 25, p.565-574, 2001.
- OLSON, C.G., RUHE, R.V., MAUSBACH, M.J., Terra rossa-limestone contact phenomena in Karst, Southern Indiana. **Soil Science Society of America Journal**, 44: 1075-1079, 1980.
- PAL, D. K.; SRIVASTAVA, P.; BHATTACHARYYA, T. Clay illuviation in calcareous soils of the semiarid part of the Indo-Gangetic Plains, India. **Geoderma**, v. 115, p.177-192, 2003.
- PANSU, M.; GAUTHEYROU, J. **Handbook of Soil Analysis - Mineralogical, Organic and Inorganic Methods**. Springer, The Netherlands, 996p., il., 2006.
- PARKER, L.W.; MILLER, J.; STEINBERGER, Y.; WHITFORD, W.G. Soil respiration in a Chihuahuan desert rangeland. **Soil Biol. Biochem.** 15, 303-309, 1983.

- PEIXOTO, C.A.; HEILBRON, M. Itava domain geology between Cantagalo and Itaocara, northeast of the Rio de Janeiro State. **Geociências**, São Paulo, v29, n3, p.277-289, 2010.
- PÉREZ-RODRIGUEZ, J.L.; MAQUEDA, C.; RODRIGUEZ-RÚBIO, P.; JIMENEZ DE HARO, M.C. Occurrence of talc in soils with high iron content from the south-west of Spain. **Autr. J. Soil Res.**, v. 34, p.635-651, 1996.
- PESSENDA, L.C.R., ARAVENA, R., MELFI, A.J., BOULET, R. The use of carbon isotopes (^{13}C , ^{14}C) in soil to evaluate vegetation changes during the Holocene in central Brazil. **Radiocarbon**, 38 (2), 191–201, 1996.
- PESSENDA, L.C.R.; DE OLIVEIRA; P.E., MOFATTO, M.; DE MEDEIROS, V.B.; GARCIA, R.J.F.; ARAVENA, R.; BENDASSOLI, J.A.; LEITE, A.Z.; SAAD, A.R.; ETCHEBEHERE, M.L. The evolution of a tropical rainforest/grassland mosaic in southeastern Brazil since 28,000 ^{14}C yr BP based on carbon isotopes and pollen records. **Quat. Res.**, 71, 437–452, 2009.
- PESSENDA, L.C.R., GOUVEIA, S.E.M., ARAVENA, R., BOULET, R., VALENCIA, E.P.E. Holocene fire and vegetation changes in southeastern Brazil as deduced from fossil charcoal and soil carbon isotopes. **Quaternary International**, 114, 35–43, 2004.
- PESSENDA, L.C.R.; GOUVEIA, S.E.M.; RIBEIRO, A.S.; DE OLIVEIRA, P.E.; ARAVENA, R. Late Pleistocene and Holocene vegetation changes in northeastern Brazil determined from carbon isotopes and charcoal records in soils. **Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.**, 297, 597–608, 2010.
- PETERS, N.A.; HUNTINGTON, K.W.; HOKE, G.D. Hot or not? Impact of seasonally variable soil carbonate formation on paleotemperature and O-isotope records from clumped isotope thermometry. **Earth and Planetary Science Letters**, 361, 208–218, 2013.
- PINTO, L.F.S.; KÄMPF, N. Soils developed on ultramafic rocks under subtropical environment in Rio Grande do Sul state, Southern Brazil. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 20, p.447-458, 1996.

- QUADE, J.; CERLING, T.E. Expansion of C₄ grasses in the Late Miocene of northern Pakistan: evidence from stable isotopes in paleosols. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 115, 91–116, 1995.
- QUADE, J.; CERLING, T.E.; BOWMAN, J.R. Systematic variations in the carbon and oxygen isotopic composition of pedogenic carbonate along elevation transects in the southern Great Basin, United States. **Geol. Soc. Am. Bull.** 101: 464–475, 1989.
- QUADE, J., EILER, J., DAERON, M., BREECKER, D. The Clumped Isotope Geothermometer in Soil and Paleosol Carbonate. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 105, p.92–107, 2013.
- RAICH, J.W.; SCHLESINGER, W.H. The global carbon dioxide flux in soil respiration and its relationship to vegetation and climate. **Tellus**, 44B, p.81-99, 1992.
- RAJVANSHI, R.; GUPTA, S.R. Soil respiration and carbon balance in a tropical Dalgerbia sisso Forest ecosystem. **Flora**, 178, 251-260, 1986.
- RETALLACK, G.J. Pedogenic carbonate proxies for amount and seasonality of precipitation in paleosols. **Geology**, 33, 333–336, 2005.
- RETALLACK, G.J. **The environmental factor approach to the interpretation of palaeosols.** In: AMUNDSON, R., HARDEN, J., SINGER, M. (Eds), Factors of Soil Formation: A Fiftieth Anniversary Retrospective. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, pp. 31–64, 1994.
- RICHARDS, B. N. Forest floor dynamics. In: **Productivity in perpetuity.** Proceedings of the Forest Nutrition Workshop, Canberra, Australia. CSIRO, Division of Forest Research, 145-157, 1981.
- ROUT, S.K.; GUPTA, S.R. Soil respiration in relation to abiotic factors, forest floor litter, root biomass and litter quality in forest ecosystems of Siwaliks in northern India. **Acta Oecologica**, 10, 229-244, 1989.
- ROYER, D.L. Depth to pedogenic carbonate horizon as a paleoprecipitation indicator? **Geology**, 27, 1123–1126, 1999.

- SALOMONS, W.; MOOK, W. Isotope geochemistry of carbonate dissolution and reprecipitation in soils. **Soil Sci.** 122, 15–24, 1976.
- SANDFORD, R. F. Mineralogical and chemical effects of hydration reactions and application to serpentinization. **American Mineralogy**, v. 66, p.290-7, 1981.
- SANZ, A.; GARCIA-GONZÁLEZ, M.T.; VIZCAYNO, C.; RODRIGUES, R. Iron-manganese nodules in a semi-arid environment. **Aust. J. Soil Res.**, v. 34, p.623-634, 1996.
- SCHARPENSEEL, H.W.; NEUE, H.U. Use of isotopes in studying the dynamics of soil organic matter in soils. In: **Organic Matter and Rice**. International Rice Research Institute, Manila, pp.273–310, 1984.
- SCHEIDEGGER, A.M., lamble, G.M., SPARKS, D.L. The kinetics of nickel sorption on pyrophyllite as monitored by X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy. **Journal de Physique IV**, 7 (C2, X-Ray Absorption Fine Structure, vol. 2), 773–775, 1997.
- SCHWARTZ, D.; MARIOTTI, A.; LANFRANCHI, R.; GUILLET, B. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of soil organic matter as indicators of vegetation changes in the Congo. **Geoderma**, 39, 97-103, 1986.
- SCHLESINGER, W.H. Carbon balance in terrestrial detritus, **Annu. Rev. Ecol. Syst.** 8, 51-81, 1977.
- SCHLESINGER, W.H. The formation of caliche in soils of Mojave Desert, California. **Geochim. Cosmochim. Acta** 49, 57– 66, 1985.
- SCHOENEBERGER, P.J.; WYSOCKI, D.A.; BENHAM, E.C. and SOIL SURVEY STAFF. **Field book for describing and sampling soils, Version 3.0**. Natural Resources Conservation Service, National Soil Survey Center, Lincoln, NE, 2012.
- SCHÖGL, P.S.; SOUZA, A.P.; NODARI, R.O. PCR-RFLP analysis of non-coding regions of cpDNA in *Araucaria angustifolia* (Bert.) O. Kuntze. **Genet Mol Biol**, 30: 423–427.

- SCHWERTMANN, U.; FANNING, D.S. Iron-manganese concretions in hydrosequences of soils in Loess in Bavaria. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 40, p.731-738, 1976.
- SHELDON N. D.; RETALLACK G. J.; TANAKA S. Geochemical climofunctions from North American soils and application to paleosols across the Eocene-Oligocene boundary in Oregon. **J. Geol.** 110, 687–696, 2002.
- SINGH, J.S.; GUPTA, S.R. Plant decomposition and soil respiration in terrestrial ecosystems, **Bot. Rev.**, 43: 449-528, 1977.
- SHINZATO, E. **The carste of the Environmental Protection Area of Lagoa Santa (MG) and its influence on soil formation.** Campos dos Goytacazes, Universidade Estadual do Norte Fluminense (M.Sc. dissertation), p.99, 1998.
- SMITH, B. N.; EPSTEIN, S. Two categories of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios for higher plants. **Plant Physiology**, v. 47, p. 380-384, 1971.
- SOIL SURVEY STAFF. **Keys to Soil Taxonomy**, 12th ed., USDA-Natural Resources Conservation Service, Washington, DC, 2014.
- SOMMER, M.; KACZOREK, D.; KUZYAKOV, Y.; BREUER, J. **Silicon pools and fluxes in soils and landscapes - a review** (169, 310 pp., 2005), *J. Plant. Nutr. Soil Sci.*, 169, 582–582, 2006.
- SOUSA, V.A.; ROBINSON, I.P.; HATTEMER, H.H. Variation and population structure at enzyme gene loci in *Araucaria angustifolia* (Bert.) O. Ktze. *Silvae Genet*, 53:12–19, 2004.
- SOUZA, E.A.; RIBEIRO, M.R., FERREIRA, V.X. Characterization and Genesis of soils from Baixio de Irecê, Bahia state, Brazil. **R. Bras. Ci. Solo**, 17:89-97, 1993.
- SRM 2709a. Certificate of Analysis - <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/2709A.pdf> (Accessed April 2014)
- STEFENON, V.M.; BEHLING, H.; GAILING, O.; FINKELDEY R. Evidences of delayed size recovery in *Araucaria angustifolia* populations after post-glacial colonization of highlands in Southeastern Brazil. **An Acad Brasil Ciênc**, 80:433–443, 2008.

- STEFENON, V.M.; GAILING, O.; FINKELDEY, R. Genetic structure of *Araucaria angustifolia* (Araucariaceae) populations in Brazil: implications for the in situ conservation of genetic resources. **Plant Biology**, 9: 516–525, 2007.
- STERN, L.; BAISDEN, W.T.; AMUNDSON, R. Processes controlling the oxygen isotope ratio of soil CO₂: Analytic and numerical modeling. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 63, pp.799–814, 1999.
- STUIVER, M.; POLACH, H.A. Discussion: Reporting of ¹⁴C data. **Radiocarbon**, v. 19, p.355-63, 1977.
- SZYMANSKI, W.; SKIBA, M. Distribution, morphology, and chemical composition of Fe-Mn nodules in albeluvisols of the Carpathian foothills, Poland. **Pedosphere**, v. 23(4), p.445–454, 2013.
- THORNTHWAITE, C. W. An approach toward a rational classification of climate. **Geographical Review**, New York, v. 38, n. 1, p. 55-94, 1948.
- THORNTHWAITE, C. W.; MATHER, J. R. The water balance. **Publications in climatology**, v. 8, New Jersey: Drexel Institute of Technology, 104 p., 1955.
- TULAPHITAK, T.; PAIRINTRA, C.; KYUMA, K. Soil fertility and tilth. In: **Shifting cultivation**. KYUMA, K.; PAIRINTRA, C. (ed.). Kyoto/Japan: Faculty of Agriculture, Kyoto University, 63-83, 1983.
- UZOCHUKWU, G.A.; DIXON, J.B. Manganese oxide minerals in nodules of two soils of Texas and Alabama. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 50; p.1358-1363, 1986.
- van BREEMEN, N.; BUURMAN, P. **Soil formation**. 2.ed. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 404p., 2002.
- van BREEMEN, N.; PROTZ, R. Rates of calcium carbonate removal from soils. **Can. J. Soil Sci.**, 68, p. 449-454, 1988.
- VELDE, B; MEUNIER, A. **The origin of clay minerals in soils and weathered rocks**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 406 p., 2008.

- VIDAL-TORRADO, P.; CALVO, R.; MACIAS, F.; SEBASTIÃO, G.; SILVA, A.C. Geochemical and mineralogical evolution in alteration profiles on serpentized rocks in southwestern Minas Gerais, Brazil. **R. Bras. Ci. Solo**, 31:1069-1083, 2007.
- VIDAL-TORRADO, P.; MACIAS, F.; CALVO, R.; SEBASTIÃO, G.; SILVA, A.C. Genesis of soils formed from ultramafic serpentized rocks in southwestern Minas Gerais (Brazil). **R. Bras. Ci. Solo**, 30:523-541, 2006.
- VITORELLO, V.A., CERRI, C.C., ANDREUX, F., FELLER, C., VICTORIA, R.L. Organic matter and natural carbon-13 distribution in forested and cultivated oxisols. **Soil. Sci. Soc. Am. J.**, 53, 773–778, 1989.
- VOLKOFF, B.; MATSUI, E.; CERRI, C.C. Isotope discrimination of carbon in humus of Latosols and Podzols from the Amazon region, Brazil. **Proc. Reg. Colloq. Soil Organic Matter**, CENA-Promocet, Piracicaba, pp. 147–153, 1982.
- WOFSEY, S.C.; HARRISS, R.C.; KAPLAN, W.A. Carbon dioxide in the atmosphere over the Amazon basin. **J. Geophys. Res.**, 93, 1377-1387, 1988.
- WRIGHT, V.P. Calcrete. In: **Geochemical sediments and landscapes**. NASH, D.J.; McLAREN, S.J. Oxford, UK, pp.10-45, 2007.
- YAALON, D.H. Soils in the mediterranean region: what makes them different? **Catena**, 28: 157-169, 1997.

ANEXOS

ANEXO 1

Anexo 1 - Identificação dos pontos de tradagem para coleta das amostras de solo na microbacia hidrográfica do Córrego Duas Barras, Italva-RJ.

Ponto	UTM WGS84 24S		Altitude m ¹	Altitude relativa à drenagem m	Declividade %	Orientação da encosta graus	Unidade Geológica ²
	Northing m	Easting m					
1	7628200	222370	34	14	13	198	Qca
2	7628583	221841	45	18	13	104	Qca
3	7629179	222119	43	7	12	167	Qca
4	7629821	222489	37	18	0	132	Qca
5	7631038	222974	51	2	0	326	Qca
6	7631056	223992	53	3	11	21	NP3itma
7	7630485	224269	53	14	4	84	NP3itma
8	7630176	223738	57	10	7	176	NP3itma
9	7629679	223555	50	19	9	277	NP3itma
10	7632282	224297	62	1	4	202	Qca
11	7632559	223684	72	17	16	251	Qca
12	7633064	224124	84	23	15	62	NP3itsj
13	7633688	224126	77	26	9	177	NP3itsj
14	7633188	224673	37	11	13	18	Qca
15	7633658	225645	53	27	3	153	Qca
16	7633551	226985	77	17	5	187	NP3itma
17	7632978	226614	62	3	5	347	NP3itma
18	7632604	225981	72	13	20	301	NP3itma
19	7632496	225369	54	2	6	195	NP3itma
20	7635706	228766	248	181	14	293	NP3itsp
21	7636994	229538	258	193	1	141	NP3itsp
22	7638054	230506	287	16	6	329	NP3itsp
23	7637539	230526	275	22	0	331	NP3itsp
24	7635007	230362	89	1	8	199	Qca
25	7634451	227858	78	40	9	33	Qca
26	7635896	226384	84	18	17	46	NP3itma
27	7634123	226393	65	39	14	287	NP3itma
28	7633891	225362	52	12	10	103	Qca
29	7635303	231399	111	42	45	334	NP3itma
30	7635654	231764	125	62	34	299	NP3itma
31	7634267	230433	93	8	7	348	NP3itma
32	7634668	229389	70	9	8	156	Qca
33	7634716	228504	66	2	0	261	Qca
34	7634423	226816	61	2	2	278	NP3itma
35	7633259	227311	77	13	13	116	NP3itma
36	7632743	227649	84	12	10	4	NP3itma
37	7632932	224831	51	1	7	133	Qca
38	7630984	224786	62	13	9	317	NP3itma
39	7631432	225307	69	18	8	144	NP3itma
40	7632033	225298	54	1	0	355	NP3itma
41	7632591	225047	57	30	4	319	NP3itma
42	7631822	224087	50	1	0	163	Qca
43	7631051	223298	48	21	0	145	Qca

¹ metros acima do nível do mar; ² NP3itma - Unidade Macuco, NP3itsj - Unidade São Joaquim, NP3itsp - Unidade Serra da Prata, Qca - Depósitos colúvio-aluvionares.

MAPA MICROBACIA CÓRREGO DUAS BARRAS
(Folha A2)

Anexo 3.1. Mariz de correlação de Pearson de características selecionadas, das amostras de solo coletadas entre 0-20 cm de profundidade e características topográficas da microbacia Córrego Duas Barras.

	Alt	Dclv	Orie	Rt	Arg	ADA	Dp	pH	ΔpH	H+Al	CTC	CTCr	V	m	PST	COT	P _{rem}	Ki	Kr	Al ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃	
Alt	1,00																				
Dclv	0,03	1,00																			
Orie	0,29	0,04	1,00																		
Rt	0,04	-0,12	0,03	1,00																	
Arg	0,28	0,05	0,05	-0,52**	1,00																
ADA	0,22	0,05	0,12	-0,15	0,66**	1,00															
Dp	-0,16	0,03	-0,09	0,32*	-0,70**	-0,44**	1,00														
pH	-0,48**	-0,28	-0,27	-0,20	0,23	0,24	0,03	1,00													
ΔpH	0,13	0,04	-0,20	0,10	0,07	0,00	-0,12	-0,16	1,00												
H+Al	0,60**	0,26	0,40**	0,00	0,10	0,05	-0,19	-0,78**	0,07	1,00											
CTC	-0,18	-0,04	-0,07	-0,28	0,46**	0,40**	-0,35*	0,51**	-0,04	-0,21	1,00										
CTCr	-0,38*	-0,12	-0,07	0,14	-0,42**	-0,26	0,30	0,31*	-0,09	-0,31*	0,57**	1,00									
V	-0,61**	-0,13	-0,30	-0,26	0,28	0,24	-0,10	0,87**	-0,05	-0,78**	0,64**	0,41**	1,00								
m	0,27	0,50**	0,28	0,05	-0,18	-0,14	0,14	-0,47**	-0,07	0,38*	-0,21	-0,05	-0,53**	1,00							
PST	-0,16	-0,26	0,26	0,18	-0,19	-0,17	0,05	0,09	0,00	-0,21	-0,01	0,16	0,04	0,06	1,00						
COT	-0,02	-0,08	0,19	-0,21	0,48**	0,39*	-0,56**	0,07	0,05	0,15	0,57**	0,11	0,26	-0,08	-0,02	1,00					
P _{rem}	-0,48**	-0,20	-0,07	0,31*	-0,75**	-0,61**	0,52**	-0,10	0,01	-0,25	-0,48**	0,20	-0,08	-0,06	0,16	-0,28	1,00				
Ki	-0,48**	-0,15	-0,03	0,04	-0,55**	-0,59**	0,41**	0,17	0,06	-0,34*	0,18	0,78**	0,27	-0,01	0,32*	-0,05	0,53**	1,00			
Kr	-0,48**	-0,21	-0,03	0,15	-0,57*	-0,55**	0,34*	0,16	-0,01	-0,34*	0,15	0,74**	0,21	0,01	0,35*	-0,06	0,57**	0,92**	1,00		
Al ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃	0,11	-0,11	0,06	0,24	0,07	0,16	-0,19	-0,05	-0,18	0,04	-0,12	-0,24	-0,18	0,00	-0,07	-0,03	0,09	-0,29	0,09	1,00	

Alt - Altitude; Dclv - Declividade; Ori - Orientação da encosta; Rt - Gradiente textural; Arg - Argila; ADA - Argila dispersa em água; Dp - Densidade de partículas; CTC - Capacidade de troca de cátions à pH7; CTC_r - Capacidade de troca de cátions corrigida para o teor de argila; V - Saturação por bases; m - Saturação por alumínio; PST - Porcentagem de sódio total; COT - Carbono orgânico total; P_{rem} - Fósforo remanescente; * e ** significativo a 0,05 e 0,01, respectivamente.

Anexo 3.2. Mariz de correlação de Pearson de características selecionadas, das amostras de solo coletadas entre 40-60 cm de profundidade e características topográficas da microbacia Córrego Duas Barras.

	Alt	Dclv	Orie	Rt	Arg	ADA	Dp	pH	ΔpH	H+Al	CTC	CTCr	V	m	PST	COT	P _{rem}	Ki	Kr	Al ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃	
Alt	1,00																				
Dclv	0,03	1,00																			
Orie	0,29	0,04	1,00																		
Rt	0,04	-0,12	0,03	1,00																	
Arg	0,24	-0,02	0,09	0,49**	1,00																
ADA	-0,35*	0,02	-0,05	0,28	0,57**	1,00															
Dp	-0,17	0,00	-0,04	-0,21	-0,66**	-0,48**	1,00														
pH	-0,53**	-0,28	-0,18	-0,12	-0,02	0,47**	0,00	1,00													
ΔpH	0,36*	0,04	0,08	0,00	0,32*	-0,10	-0,12	-0,29	1,00												
H+Al	0,26	0,39*	0,19	-0,01	-0,11	-0,32*	0,02	-0,71**	-0,15	1,00											
CTC	-0,27	-0,06	-0,09	-0,17	0,08	0,48**	-0,08	0,64**	-0,13	-0,28	1,00										
CTCr	-0,33*	-0,04	-0,10	-0,47**	-0,52**	0,03	0,29	0,54**	-0,21	-0,21	0,74**	1,00									
V	-0,57**	-0,16	-0,20	-0,10	0,10	0,61**	-0,11	0,86**	-0,12	-0,63*	0,71**	0,56**	1,00								
m	-0,12	0,01	-0,04	0,06	-0,24	-0,23	0,28	-0,35*	-0,18	0,38*	-0,16	-0,06	-0,45**	1,00							
PST	-0,14	-0,18	0,18	0,19	-0,04	0,23	0,20	0,12	-0,11	-0,08	0,21	0,12	0,08	0,43*	1,00						
COT	-0,19	0,21	-0,10	-0,11	0,22	0,44**	-0,19	0,35*	-0,01	-0,06	0,44**	0,20	0,39*	-0,28	-0,05	1,00					
P _{rem}	-0,35*	0,11	-0,26	-0,01	-0,57**	-0,24	0,35*	0,01	-0,30*	0,02	-0,22	0,08	-0,12	0,10	-0,03	0,01	1,00				
Ki	-0,46**	-0,06	-0,17	-0,13	-0,36*	0,07	0,25	0,55**	-0,36*	-0,18	0,60**	0,69**	0,44**	0,05	0,10	0,13	0,42**	1,00			
Kr	-0,44**	-0,19	-0,09	0,04	-0,24	0,18	0,11	0,52**	-0,40**	-0,23	0,52**	0,55**	0,38*	0,11	0,20	0,07	0,41**	0,90**	1,00		
Al ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃	0,09	-0,25	0,23	0,40**	0,37*	0,27**	-0,34*	-0,10	-0,10	-0,06	-0,21	-0,40**	-0,18	0,05	0,17	-0,11	-0,06	-0,31*	0,11	1,00	

Alt - Altitude; Dclv - Declividade; Orient - Orientação da encosta; Rt - Gradiente textural; Arg - Argila; ADA - Argila dispersa em água; Dp - Densidade de partículas; CTC - Capacidade de troca de cátions à pH7; CTC_r - Capacidade de troca de cátions corrigida para o teor de argila; V - Saturação por bases; m - Saturação por alumínio; PST - Porcentagem de sódio total; COT - Carbono orgânico total; P_{rem} - Fósforo remanescente; * e ** significativo a 0,05 e 0,01, respectivamente.

ANEXO 4

PERFIL Nº 1

DESCRIÇÃO GERAL

DATA – 25/06/2013

CLASSIFICAÇÃO – Cambissolo Háplico Tb eutrófico típico, textura argilosa, A chernozêmico, fase floresta estacional decidual, relevo forte ondulado.

LOCALIZAÇÃO – Pedreira Maravilha a 1,5 km após o distrito de Duas Barras, entrada do lado esquerdo da estrada, Italva-RJ.

COORDENADAS – 7.634.741 m N e 225.359 m E (UTM WGS 1984 Zone 24S).

SITUAÇÃO – Perfil coletado em trincheira aberta no terço superior da encosta, próximo à casa de máquina da lavra.

DECLIVIDADE – Aproximadamente 40 % de declive

COBERTURA VEGETAL – Pastagem do gênero Brachiaria

ALTITUDE – 176 metros.

LITOLOGIA – Mármore calcíticos e dolomíticos ricos em grafita.

FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Grupo Italva - Unidade São Joaquim (NP3itsj).

PEDREGOSIDADE – Não pedregosa

ROCHOSIDADE – Rochosa

RELEVO LOCAL – Forte ondulado

RELEVO REGIONAL – Forte ondulado

EROSÃO – Ligeira

DRENAGEM – Bem drenado

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta Estacional Decidual

CLIMA – Aw (Köppen-Geiger)

DESCRITO E COLETADO POR – Luiz Felipe Mesquita e Vinício Coelho Lima

ANEXO 4

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

- Ap 0-18 cm, bruno-avermelhado-escuro (2,5YR 2,5/3, úmida e 2,5YR 3/2, seca); argilo-arenosa; moderada pequena e média granular; macia, friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e clara.
- Bi 18-48 cm, bruno-avermelhado-escuro (2,5YR 2,5/4, úmida e 2,5YR 3/4, seca); argilo-arenosa; fraca pequena e média blocos subangulares; macia, friável, plástica e pegajosa; transição ondulada e gradual.
- BC 48-80 cm, bruno-avermelhado-escuro (2,5YR 2,5/4, úmida e 2,5YR 3/6, seca) com intercalações de rocha alterada (5YR 5/8, seca); argilo-arenosa; fraca pequena e média blocos subangulares; friável, plástica e pegajosa; transição irregular e gradual.
- C 80 cm+, vermelho-escuro (2,5YR 3/6, úmida e 2,5YR 4/6, seca) com intercalações de rocha alterada (5YR 5/8, seca); argilo-arenosa; fraca pequena blocos subangulares; friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

RAÍZES – médias e abundantes no Ap; médias e comuns no Bi; finas e poucas no BC.

OBS.:

- Perfil cascalhento desde a superfície.

ANEXO 4

ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS

Perfil Nº1 - Cambissolo Háptico Tb eutrófico típico

Amostra		Composição granulométrica da terra fina g/kg				ADA g/kg	GF %	Silte Argila	Densidade g/cm ³		Poros. m ³ /m ³
Hor.	Prof. cm	Areia grossa 2-0,2 mm	Areia fina 0,2-0,05 mm	Silte 50-2 µm	Argila < 2 µm				Solo	Partic.	
Ap	0 - 18	370	140	90	400	70	83	0,23	1,10	2,67	0,588
Bi	- 48	340	150	90	420	100	76	0,21	1,11	2,65	0,581
BC	- 80	340	150	70	440	80	82	0,16	1,09	2,69	0,595
C	80+	430	160	60	350	60	83	0,17	1,15	2,70	0,574

Hor.	pH (1:2,5)			Complexo Sortivo cmol/kg							V %	m %	P assim. mg/kg
	Água	KCl	ΔpH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	H+Al	CTC pH 7,0			
Ap	6,56	5,57	-0,99	7,96	1,86	0,09	0,02	0,0	2,4	12,33	80,5	0,0	7,0
Bi	6,77	5,94	-0,83	5,96	0,67	0,03	0,01	0,0	1,4	8,07	82,7	0,0	3,7
BC	7,23	6,22	-1,01	6,33	0,46	0,02	0,01	0,0	1,0	7,82	87,2	0,0	3,6
C	7,12	6,08	-1,04	5,64	0,45	0,02	0,01	0,0	0,6	6,72	91,1	0,0	4,5

Hor.	COT g/kg	Ataque sulfúrico g/kg						Relações Moleculares			P rem. mg/L	Eq. CaCO ₃ g/kg
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Ki	Kr	$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$		
Ap	2,55	119	110	51	6,2	0,8	1,06	1,84	1,42	3,39	28,7	0,0
Bi	1,60	138	129	58	6,8	0,5	1,12	1,82	1,41	3,49	21,2	0,0
BC	0,88	134	127	62	6,7	0,3	1,38	1,79	1,37	3,22	15,3	0,0
C	0,29	123	114	62	6,6	0,3	0,67	1,83	1,36	2,89	15,4	0,0

Hor.	PST %	Pasta saturada		Sais solúveis cmol/kg						Constantes Hídricas m ³ /m ³					
		C.E mS/cm 25°C	Água %	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	HCO ₃ ⁻ CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Umidade (KPa)				
											6	33	100	300	1500
Ap	0,15										0,266	0,214	0,198	0,161	0,145
Bi	0,17										0,240	0,186	0,169	0,150	0,133
BC	0,18										0,230	0,166	0,144	0,139	0,123
C	0,21										0,208	0,147	0,123	0,109	0,095

Relação textural: 1,08

ANEXO 4

Perfil N° 2

DESCRIÇÃO GERAL

DATA – 26/06/2013

CLASSIFICAÇÃO – Cambissolo Háplico Tb eutrófico típico, textura argilosa, A chernozêmico, fase floresta estacional decidual, relevo forte ondulado.

LOCALIZAÇÃO – Pedreira Maravilha a 1,5 km após o distrito de Duas Barras, (à esquerda da estrada), Italva-RJ.

COORDENADAS – 7.634.620 m N e 225.341 m E (UTM WGS 1984 Zone 24S).

SITUAÇÃO – Perfil coletado em trincheira aberta no terço médio (meia encosta), ao lado da lavra atual.

DECLIVIDADE – Aproximadamente 50 % de declive

COBERTURA VEGETAL – Pastagem do gênero Brachiaria com vegetação de sub-bosque.

ALTITUDE – 107 metros.

LITOLOGIA – Anfibólitos finos com sillimanita-biotita gnaisse.

FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Grupo Italva - Unidade Macuco (NP3itan).

PEDREGOSIDADE – Não pedregosa

ROCHOSIDADE – Rochosa

RELEVO LOCAL – Forte ondulado

RELEVO REGIONAL – Forte ondulado

EROSÃO – Ligeira

DRENAGEM – Bem drenado

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta Estacional Decidual

CLIMA – Aw (Köppen-Geiger)

DESCRITO E COLETADO POR – Luiz Felipe Mesquita e Vinício Coelho Lima

ANEXO 4

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

- Ap 0-28 cm, vermelho muito escuro-acinzentado (10R 2,5/2, úmida e 10R 3/3, seca); argilo-arenosa; forte pequena e média granular; ligeiramente dura, firme, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e gradual.
- BA 28-53 cm, vermelho escuro-acinzentado (10R 3/4, úmida e seca); argilo-arenosa; moderada pequena e média blocos subangulares; macia, firme, plástica e pegajosa; transição plana e gradual.
- Bt 53-88 cm, vermelho escuro-acinzentado (10R 3/4, úmida e seca); argila; moderada média e grande blocos subangulares; cerosidade fraca e pouca; macia, firme, muito plástica e muito pegajosa; transição plana e gradual.
- Bi 88-115 cm, vermelho escuro-acinzentado (10R 3/4, úmida e 10R 3/5 seca); argilo-arenosa; moderada média e grande blocos subangulares; macia, friável, plástica e pegajosa; transição plana e gradual.
- BC 115-147 cm, vermelho escuro-acinzentado (10R 3/4, úmida e 10R 3/5 seca); franco-argilo-arenosa; moderada pequena e média blocos subangulares; macia, friável, plástica e pegajosa; transição plana e gradual.
- C 147 cm+, vermelho escuro-acinzentado (10R 3/4, úmida e 10R 3/5 seca); franco-argilo-arenosa; fraca pequena e média blocos subangulares; macia, muito friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

RAÍZES - Abundante e médias no Ap; comuns e médias no BA e Bt; poucas e finas no Bi; raras e finas no BC.

OBS.:

- Fragmentos do material de origem distribuídos ao longo do perfil, com maiores concentrações no Bi e no BC.
- Vestígios de escavação animal nos horizontes BA e Bt.

ANEXO 4

ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS

Perfil N°2 - Cambissolo Háplico Tb eutrófico típico

Amostra		Composição granulométrica da terra fina g/kg				ADA g/kg	GF %	Silte Argila	Densidade g/cm ³		Poros. m ³ /m ³
Hor.	Prof. cm	Areia grossa 2-0,2 mm	Areia fina 0,2-0,05 mm	Silte 50-2 µm	Argila < 2 µm				Solo	Partic.	
Ap	0 - 28	400	110	70	420	90	79	0,17	1,16	2,63	0,559
BA	- 53	410	110	50	430	70	84	0,12	1,13	2,64	0,572
Bt	- 88	200	90	110	600	130	78	0,18	1,02	2,59	0,606
Bi	- 115	440	90	60	410	100	76	0,15	1,10	2,67	0,588
BC	- 147	580	70	30	320	40	88	0,09	1,20	2,72	0,559
C	147+	550	80	90	280	50	82	0,32	1,22	2,73	0,553

Hor.	pH (1:2,5)			Complexo Sortivo cmol _c /kg							V %	m %	P assim. mg/kg
	Água	KCl	ΔpH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	H+Al	CTC pH 7,0			
Ap	7,29	6,45	-0,84	8,83	3,11	0,13	0,03	0,0	1,0	13,09	92,4	0,0	6,7
BA	6,96	5,80	-1,16	7,49	1,17	0,09	0,01	0,0	1,4	10,16	86,2	0,0	4,1
Bt	7,05	5,83	-1,22	7,75	1,05	0,04	0,01	0,0	1,3	10,15	87,2	0,0	4,7
Bi	7,08	5,87	-1,21	6,31	1,49	0,03	0,01	0,0	1,3	9,14	85,8	0,0	6,6
BC	7,10	5,97	-1,13	6,38	1,82	0,03	0,01	0,0	1,0	9,24	89,2	0,0	6,0
C	7,51	6,01	-1,50	5,41	1,80	0,04	0,01	0,0	0,6	7,86	92,4	0,0	6,3

Hor.	COT g/kg	Ataque sulfúrico g/kg						Relações Moleculares			P rem. mg/L	Eq. CaCO ₃ g/kg
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Ki	Kr	$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$		
Ap	2,19	112	104	56	6,9	0,9	1,37	1,83	1,36	2,92	28,2	0,0
BA	1,17	125	119	60	7,5	0,7	1,52	1,79	1,35	3,11	26,0	0,0
Bt	0,66	134	121	63	7,4	0,6	1,33	1,88	1,41	3,02	21,4	0,0
Bi	0,51	136	122	64	7,0	0,5	1,15	1,90	1,42	2,99	19,8	0,0
BC	0,37	136	119	63	6,6	0,5	1,16	1,94	1,45	2,97	21,6	0,0
C	0,29	115	95	53	5,4	0,5	1,59	2,06	1,52	2,81	25,3	0,0

Hor.	PST %	Pasta saturada		Sais solúveis cmol _c /kg						Constantes Hídricas m ³ /m ³					
		C.E mS/cm 25°C	Água %	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	HCO ₃ ⁻ CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Umidade (KPa)				
											6	33	100	300	1500
Ap	0,21										0,242	0,198	0,179	0,168	0,144
BA	0,09										0,246	0,184	0,162	0,159	0,134
Bt	0,09										0,243	0,180	0,163	0,150	0,128
Bi	0,10										0,249	0,173	0,153	0,140	0,116
BC	0,10										0,207	0,149	0,129	0,119	0,090
C	0,18										0,209	0,141	0,126	0,109	0,097

Relação textural: 1,00

ANEXO 4

Perfil N° 3

DESCRIÇÃO GERAL

DATA – 26/06/2013

CLASSIFICAÇÃO – Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico, textura muito argilosa, A chernozêmico, fase floresta estacional decidual, relevo forte ondulado.

LOCALIZAÇÃO – Pedreira Maravilha a 1,5 km após o distrito de Duas Barras, (à esquerda da estrada), Italva-RJ.

COORDENADAS – 7.634.213 m N e 225.515 m E (UTM WGS 1984 Zona 24S).

SITUAÇÃO – Perfil coletado em trincheira aberta no terço inferior da encosta, ao lado esquerdo da estrada de acesso a lavra atual.

DECLIVIDADE – Aproximadamente 35 % de declive

COBERTURA VEGETAL – Pastagem do gênero Brachiaria.

ALTITUDE – 83 metros.

LITOLOGIA – Anfibólio-biotita gnaisse e biotita gnaisse leucocrático.

FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Grupo Italva - Unidade Macuco (NP3itma)

PEDREGOSIDADE – Não pedregosa

ROCHOSIDADE – Não rochosa

RELEVO LOCAL – Forte ondulado

RELEVO REGIONAL – Forte ondulado

EROSÃO – Ligeira

DRENAGEM – Bem drenado

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta Estacional Decidual

CLIMA – Aw (Köppen-Geiger)

DESCRITO E COLETADO POR – Luiz Felipe Mesquita e Vinício Coelho Lima

ANEXO 4

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

- Ap 0-29 cm, vermelho muito escuro-acinzentado (2,5YR 2,5/2, úmida e 2,5YR 3/2, seca); argila; forte pequena e média granular; ligeiramente dura, firme, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e clara.
- Bt 29-53 cm, bruno-avermelhado escuro (2,5YR 3/4, úmida e seca); muito argilosa; forte pequena e média blocos subangulares; cerosidade moderada e pouca; dura, muito firme, plástica e pegajosa; transição plana e clara.
- BC 53 cm+, vermelho (2,5YR 4/6, úmida e 2,5YR 4/4, seca) mosqueado bruno-amarelado (10YR 5/6, seco); muito argilosa; forte pequena e média blocos subangulares; muito dura, muito firme, muito plástica e muito pegajosa.

RAÍZES - médias e abundantes no Ap; finas e poucas no Bt; raras e finas no BC.

ANEXO 4

ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS

Perfil N°3 - Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico

Amostra		Composição granulométrica da terra fina g/kg				ADA g/kg	GF %	Silte Argila	Densidade g/cm ³		Poros. m ³ /m ³
Hor.	Prof. cm	Areia grossa 2-0,2 mm	Areia fina 0,2-0,05 mm	Silte 50-2 µm	Argila < 2 µm				Solo	Partic.	
Ap	0 - 29	220	150	90	540	120	78	0,17	1,02	2,63	0,612
Bt	- 53	130	70	70	730	130	82	0,10	0,99	2,55	0,612
C	53+	100	30	140	730	0	100	0,19	0,90	2,55	0,647

Hor.	pH (1:2,5)			Complexo Sortivo cmol _c /kg							V %	m %	P assim. mg/kg
	Água	KCl	ΔpH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	H+Al	CTC pH 7,0			
Ap	6,39	5,14	-1,25	6,22	3,13	0,11	0,01	0,0	3,4	12,87	73,6	0,0	4,2
Bt	6,66	5,64	-1,02	4,27	2,74	0,02	0,01	0,0	2,1	9,14	77,0	0,0	4,8
C	6,09	4,58	-1,51	1,82	2,56	0,01	0,21	0,0	2,1	6,70	68,7	0,0	5,0

Hor.	COT g/kg	Ataque sulfúrico g/kg						Relações Moleculares			P rem. mg/L	Eq. CaCO ₃ g/kg
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Ki	Kr	$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$		
Ap	2,33	158	146	57	9,1	0,6	1,15	1,84	1,47	4,02	24,2	0,0
Bt	1,02	203	200	85	10,1	0,5	0,49	1,73	1,36	3,69	9,9	0,0
C	0,58	253	208	94	8,4	0,4	0,11	2,07	1,60	3,47	7,7	0,0

Hor.	PST %	Pasta saturada		Sais solúveis cmol _c /kg							Constantes Hídricas m ³ /m ³				
		C.E mS/cm 25°C	Água %	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	HCO ₃ ⁻ CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Umidade (KPa)				
											6	33	100	300	1500
Ap	0,11										0,309	0,245	0,219	0,190	0,172
Bt	0,15										0,358	0,295	0,272	0,249	0,224
C	3,13										0,367	0,299	0,273	0,269	0,240

Relação textural: 1,35

ANEXO 4

Perfil Nº 4

DESCRIÇÃO GERAL

DATA – 26/06/2013

CLASSIFICAÇÃO – Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico, textura muito argilosa, A chernozêmico, fase floresta estacional decidual, relevo forte ondulado.

LOCALIZAÇÃO – Estrada Duas Barras-Cimento Paraíso, aproximadamente 1 km após a sede do distrito de Duas Barras, propriedade Sr.Gilson, Italva-RJ.

COORDENADAS – 7.633.341 N e 224.262 m E (UTM WGS 1984 Zona 24S).

SITUAÇÃO – Perfil coletado em um perfil aberto no terço inferior de uma colina, ao lado de uma lavra de calcário desativada.

DECLIVIDADE – Aproximadamente 10 % de declive

COBERTURA VEGETAL – Pastagem do gênero Brachiaria.

ALTITUDE – 72 metros.

LITOLOGIA – Mármore calcíticos e dolomíticos ricos em grafita.

FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Grupo Italva - Unidade São Joaquim (NP3itsj).

PEDREGOSIDADE – Não pedregosa

ROCHOSIDADE – Rochosa

RELEVO LOCAL – Forte ondulado

RELEVO REGIONAL – Forte ondulado

EROSÃO – Ligeira

DRENAGEM – Bem drenado

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta Estacional Decidual

CLIMA – Aw (Köppen-Geiger)

DESCRITO E COLETADO POR – Luiz Felipe Mesquita e Vinício Coelho Lima

ANEXO 4

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

- Ap 0-57 cm, vermelho muito escuro-acinzentado (10R 2,5/2, úmida e 10R 3/2, seca); argila; moderada pequena e média blocos subangulares; ligeiramente dura, firme, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição ondulada e clara.
- Bt1 57-104 cm, vermelho escuro-acinzentado (10R 3/3, úmida e 10R 3/4, seca); muito argilosa; moderada pequena e média blocos subangulares; cerosidade fraca e pouca; dura, muito firme, muito plástica e muito pegajosa; transição plana e gradual.
- Bt2 104 cm+, vermelho escuro-acinzentado (10R 3/4, úmida e 10R 3/6, seca); muito argilosa; moderada pequena e média blocos subangulares; cerosidade moderada e comum; dura, muito firme, muito plástica e muito pegajosa.

RAÍZES - médias e abundantes no Ap; médias e poucas no Bt1; raras e finas no Bt2.

ANEXO 4

ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS

Perfil N°4 - Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico

Amostra		Composição granulométrica da terra fina g/kg				ADA g/kg	GF %	Silte Argila	Densidade g/cm ³		Poros. m ³ /m ³
Hor.	Prof. cm	Areia grossa 2-0,2 mm	Areia fina 0,2-0,05 mm	Silte 50-2 µm	Argila < 2 µm				Solo	Partic.	
Ap	0 - 57	200	140	70	590	110	81	0,12	1,02	2,59	0,606
Bt	- 104	160	100	70	670	80	88	0,10	1,00	2,57	0,611
BC	104+	120	100	80	700	80	89	0,11	1,01	2,59	0,610

Hor.	pH (1:2,5)			Complexo Sortivo cmol _c /kg							V %	m %	P assim. mg/kg
	Água	KCl	ΔpH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	H+Al	CTC pH 7,0			
Ap	6,97	5,78	-1,19	7,76	2,89	0,06	0,02	0,0	2,3	13,03	82,4	0,0	4,8
Bt	7,44	6,30	-1,14	5,61	2,79	0,01	0,01	0,0	0,8	9,22	91,3	0,0	4,3
BC	7,32	6,29	-1,03	4,86	4,11	0,02	0,03	0,0	0,8	9,81	91,8	0,0	4,9

Hor.	COT g/kg	Ataque sulfúrico g/kg						Relações Moleculares			P rem. mg/L	Eq. CaCO ₃ g/kg
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Ki	Kr	$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$		
Ap	1,82	156	145	62	8,1	0,4	0,36	1,83	1,44	3,67	19,0	0,0
Bt	1,02	194	189	79	8,3	0,2	0,18	1,74	1,38	3,76	10,0	0,0
BC	0,66	222	207	73	7,1	0,2	0,14	1,82	1,49	4,45	9,0	0,0

Hor.	PST %	Pasta saturada		Sais solúveis cmol _c /kg							Constantes Hídricas m ³ /m ³				
		C.E mS/cm 25°C	Água %	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	HCO ₃ ⁻ CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Umidade (KPa)				
											6	33	100	300	1500
Ap	0,17										0,289	0,226	0,201	0,197	0,168
Bt	0,10										0,333	0,263	0,241	0,239	0,208
BC	0,27										0,347	0,282	0,269	0,247	0,217

Relação textural: 1,16

ANEXO 4

Perfil N° 5

DESCRIÇÃO GERAL

DATA – 27/06/2013

CLASSIFICAÇÃO – Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico, textura argilosa, A chernozêmico, fase floresta estacional decidual, relevo ondulado.

LOCALIZAÇÃO – Estrada Italva-Duas Barras, aproximadamente 2 km após o município de Italva, lado esquerdo da estrada, antes da porteira de uma propriedades rural, Italva-RJ.

COORDENADAS – 7.630.923 m N e 223.177 m E (UTM WGS 1984 Zona 24S).

SITUAÇÃO – Perfil coletado em barranco aberto na base de um morrote, ao lado de um aluvião.

DECLIVIDADE – Aproximadamente 5 % de declive

COBERTURA VEGETAL – Pastagem do gênero Brachiaria.

ALTITUDE – 50 metros.

LITOLOGIA – Mármore calcíticos e dolomíticos ricos em grafita.

FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Grupo Italva - Unidade São Joaquim (NP3itsj).

PEDREGOSIDADE – Não pedregosa

ROCHOSIDADE – Não rochosa

RELEVO LOCAL – Ondulado

RELEVO REGIONAL – Forte ondulado

EROSÃO – Ligeira

DRENAGEM – Bem drenado

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta Estacional Decidual

CLIMA – Aw (Köppen-Geiger)

DESCRITO E COLETADO POR – Luiz Felipe Mesquita e Vinício Coelho Lima

ANEXO 4

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

- Ap 0-17 cm, cinzento-avermelhado-escuro (10R 3/1, úmida e seca); franco-argilo-arenosa; forte pequena e média granular; dura, firme, não plástica e não pegajosa; transição plana e clara.
- A2 17-40 cm, preto-avermelhado (10R 2,5/1, úmida e seca); argilo-arenosa; forte média a grande blocos angulares e forte pequena a média blocos subangulares; dura, firme, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e clara.
- AB 40-62 cm, preto-avermelhado (10R 2,5/1, úmida e 10R 2,5/2, seca); argila; forte média a grande blocos angulares e forte média blocos subangulares; dura, firme, plástica e pegajosa; cerosidade moderada e pouca; transição ondulada e clara.
- Bt 62-106 cm, vermelho-escuro-acinzentado (10R 3/3, úmida e 10R 3/4, seca); muito argilosa; forte pequena a média bloco angulares e forte pequena bloco subangulares; ligeiramente dura, friável, muito plástica e muito pegajosa; cerosidade forte comum; transição plana e clara.
- C 106 cm+, buno (7,5YR 5/4, úmida e 7,5YR 6/6, seca); franco-argila-arenosa; moderada pequena e média blocos subangulares; macia, friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

RAÍZES - Comuns e médias no horizonte Ap, A2 e AB; poucas ou raras e finas no Bt.

OBS.:

- Fragmentos do material de origem distribuídos em todo o perfil.
- Pontuações esbranquiçadas decorrentes da alteração de minerais primários e do material de origem em maior quantidade nos 100 cm superficiais.
- Atividade biológica da mesofauna (formigas, cupins e pequenos insetos) concentrada nos horizontes A1 e A2.

ANEXO 4

ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS

Perfil N°5 - Argissolo Vermelho eutrófico chernossólico

Amostra		Composição granulométrica da terra fina g/kg				ADA g/kg	GF %	Silte Argila	Densidade g/cm ³		Poros. m ³ /m ³
Hor.	Prof. cm	Areia grossa 2-0,2 mm	Areia fina 0,2-0,05 mm	Silte 50-2 µm	Argila < 2 µm				Solo	Partic.	
Ap	0 - 17	320	280	70	330	10	97	0,21	1,12	2,64	0,576
A2	- 40	270	190	40	500	90	82	0,08	1,05	2,60	0,596
AB	- 62	220	190	20	570	40	93	0,04	1,04	2,61	0,602
Bt	- 106	180	140	30	650	110	83	0,05	1,03	2,59	0,602
C	106+	260	340	180	220	20	91	0,82	1,17	2,63	0,555

Hor.	pH (1:2,5)			Complexo Sortivo cmol _c /kg							V %	m %	P assim. mg/kg
	Água	KCl	ΔpH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	H+Al	CTC pH 7,0			
Ap	7,34	6,22	-1,12	9,90	2,79	0,09	0,01	0,0	1,3	14,10	90,8	0,0	5,0
A2	7,64	6,25	-1,39	12,29	2,82	0,02	0,02	0,0	0,6	15,75	96,2	0,0	3,6
AB	7,71	6,31	-1,40	10,54	4,14	0,02	0,03	0,0	0,6	15,33	96,1	0,0	3,8
Bt	8,07	6,44	-1,63	8,37	6,02	0,02	0,06	0,0	0,5	14,97	96,7	0,0	4,1
C	7,57	6,22	-1,35	6,77	7,30	0,01	0,24	0,0	0,6	14,91	96,0	0,0	7,9

Hor.	COT g/kg	Ataque sulfúrico g/kg						Relações Moleculares			P rem. mg/L	Eq. CaCO ₃ g/kg
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Ki	Kr	$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$		
Ap	1,46	109	85	54	13,5	0,6	0,88	2,18	1,55	2,47	24,2	0,0
A2	1,24	149	130	60	11,6	0,3	0,66	1,95	1,50	3,40	12,7	0,0
AB	0,88	171	148	63	10,6	0,2	0,51	1,96	1,54	3,69	9,9	0,0
Bt	0,66	186	168	78	10,0	0,7	0,33	1,88	1,45	3,38	7,4	0,0
C	0,22	149	118	75	10,8	1,2	0,97	2,15	1,53	2,47	21,2	0,0

Hor.	PST %	Pasta saturada		Sais solúveis cmol _c /kg							Constantes Hídricas m ³ /m ³				
		C.E mS/cm 25°C	Água %	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	HCO ₃ ⁻ CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Umidade (KPa)				
											6	33	100	300	1500
Ap	0,10										0,205	0,149	0,123	0,119	0,098
A2	0,12										0,295	0,220	0,209	0,189	0,161
AB	0,20										0,308	0,242	0,219	0,187	0,164
Bt	0,38										0,377	0,300	0,289	0,260	0,214
C	1,58										0,247	0,179	0,159	0,139	0,097

Relação textural: 1,30

ANEXO 4

Perfil N° 6

DESCRIÇÃO GERAL

DATA – 27/06/2013

CLASSIFICAÇÃO – Chernossolo Rêndzico órtico típico, textura média-argilosa, A chernozêmico, fase floresta estacional decidual, relevo ondulado.

LOCALIZAÇÃO – Estrada Italva-Duas Barras, aproximadamente 2,5km após o município de Italva, lado esquerdo da estrada, antes da cerca de uma propriedades rural, Italva-RJ.

COORDENADAS – 7.631.355 m N e 223.807 m E (UTM WGS 1984 Zona 24S).

SITUAÇÃO – Perfil coletado em trincheira aberta em uma rampa colúvio-aluvionar.

DECLIVIDADE – Aproximadamente 5 % de declive

COBERTURA VEGETAL – Capineira de cana de açúcar.

ALTITUDE – 42 metros.

LITOLOGIA – Sedimentos colúvio-aluvionares.

FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Depósitos quaternários (Qca)

PEDREGOSIDADE – Não pedregosa

ROCHOSIDADE – Não rochosa

RELEVO LOCAL – Ondulado

RELEVO REGIONAL – Forte ondulado

EROSÃO – Não aparente

DRENAGEM – Moderadamente drenado

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta Estacional Decidual

CLIMA – Aw (Köppen-Geiger)

DESCRITO E COLETADO POR – Luiz Felipe Mesquita e Vinício Coelho Lima

ANEXO 4

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

- Ap 0-16 cm, preto (10YR 2/1, úmida e 10R 3/2, seca); franco-argilo-arenosa; forte pequena e média granular; dura, firme, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e gradual.
- A2 16-27 cm, preto (10YR 2/1, úmida e 10YR 3/3, seca); argilo-arenosa; forte pequena e média granular e moderada pequena e média blocos subangulares; dura, firme, plástica e pegajosa; transição plana e gradual.
- ACk 27-40 cm, cinzento-muito-escuro (10YR 3/1, úmida e 10YR 6/2, seca); franco-argilosa; moderada média e grande blocos subangulares; duro, firme, muito plástica e muito pegajosa; nódulos muito pouco, pequeno (< 1 cm), duro, esférico a irregular, esbranquiçados, carbonático; efervescência ligeira; transição plana e abrupta.
- Ck1 40-66 cm, bruno-acinzentado-escuro (10YR 4/2, úmida e 10YR 7/1, seca); franco-siltosa; maciça e compacta, macia, friável, não plástica e não pegajosa; nódulos pouco, pequenos a grande (1-2 cm), duro, esférico a irregular, esbranquiçados, carbonático; efervescência forte; transição plana e gradual.
- Ck2 66 cm+, cinzento-claro (10YR 7/2, úmida e 10YR 8/1, seca); franco-siltosa; maciça e compacta, macia, friável, não plástica e não pegajosa; nódulos frequente, grande (2-4 cm), duro, esférico a irregular, esbranquiçados, carbonático; efervescência violenta.

RAÍZES - Abundantes e médias no horizonte Ap e A2; comuns e médias no ACk; poucas e finas no Ck1 e Ck2.

OBS.:

- Blocos de material carbonáticos de até 30 cm no horizonte Ck2.
- Observações prévias deste perfil sugerem a presença de um horizonte petrocálcico descontínuo entre 100 e 130 cm de profundidade.

ANEXO 4

ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS

Perfil N°6 - Chernossolo Rêndzico órtico típico

Amostra		Composição granulométrica da terra fina g/kg				ADA g/kg	GF %	Silte Argila	Densidade g/cm ³		Poros. m ³ /m ³
Hor.	Prof. cm	Areia grossa 2-0,2 mm	Areia fina 0,2-0,05 mm	Silte 50-2 µm	Argila < 2 µm				Solo	Partic.	
Ap	0 - 16	280	190	140	390	50	87	0,36	1,07	2,64	0,595
A2	- 27	310	150	140	400	90	78	0,35	1,08	2,60	0,585
ACK	- 40	260	110	350	280	40	86	1,25	1,06	2,61	0,594
Ck1	- 66	180	90	560	170	30	82	3,29	1,11	2,60	0,573
Ck2	66+	140	100	720	40	10	75	18,0	1,04	2,59	0,598

Hor.	pH (1:2,5)			Complexo Sortivo cmol _c /kg							V %	m %	P assim. mg/kg
	Água	KCl	ΔpH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	H+Al	CTC pH 7,0			
Ap	7,92	7,18	-0,74	25,71	4,12	0,05	0,12	0,0	0,3	30,30	99,0	0,0	18,2
A2	8,34	7,20	-1,14	24,97	3,64	0,03	0,17	0,0	0,2	29,01	99,3	0,0	7,6
ACK	8,48	7,39	-1,09	19,66	2,19	0,02	0,20	0,0	0,2	22,27	99,1	0,0	3,6
Ck1	8,70	7,68	-1,02	12,93	1,41	0,01	0,22	0,0	0,0	14,58	100,0	0,0	3,4
Ck2	8,84	7,85	-0,99	9,66	0,68	0,01	0,24	0,0	0,0	10,59	100,0	0,0	3,3

Hor.	COT g/kg	Ataque sulfúrico g/kg						Relações Moleculares			P rem. mg/L	Eq. CaCO ₃ g/kg
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Ki	Kr	$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$		
Ap	3,28	126	90	37	6,0	1,0	1,13	2,38	1,88	3,82	24,3	92,3
A2	2,19	141	97	41	5,6	0,6	1,32	2,47	1,94	3,71	24,8	90,5
ACK	1,39	36	58	23	2,9	0,5	0,81	1,06	0,84	3,96	26,2	477,6
Ck1	1,02	8	33	19	1,6	0,4	0,86	0,41	0,30	2,73	23,6	731,1
Ck2	0,29	7	8	11	0,5	0,2	0,86	1,49	0,79	1,14	18,5	925,8

Hor.	PST %	Pasta saturada		Sais solúveis cmol _c /kg						Constantes Hídricas m ³ /m ³					
		C.E mS/cm 25°C	Água %	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	HCO ₃ ⁻ CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Umidade (KPa)				
											6	33	100	300	1500
Ap	0,40										0,338	0,270	0,250	0,230	0,184
A2	0,59										0,302	0,241	0,211	0,190	0,168
ACK	0,90										0,304	0,212	0,192	0,150	0,108
Ck1	1,53										0,272	0,207	0,188	0,151	0,099
Ck2	2,31										0,290	0,217	0,199	0,159	0,096

Relação textural: 0,27

ANEXO 4

Perfil N° 10

DESCRIÇÃO GERAL

DATA – 29/06/2013

CLASSIFICAÇÃO – Argissolo Vermelho eutrófico abrupto, textura muito argilosa, A proeminente, fase floresta estacional decidual, relevo forte ondulado.

LOCALIZAÇÃO – Serra da Prata, aproximadamente 250 m após o término da subida, ao lado esquerdo da estrada, dentro de uma propriedade rural, Italva-RJ.

COORDENADAS – 7.635.993 m N e 228.774 m E (UTM WGS 1984 Zona 24S).

SITUAÇÃO – Perfil coletado em trincheira aberta no terço inferior da encosta, próximo ao curso d'água.

DECLIVIDADE – Aproximadamente 25 % de declive

COBERTURA VEGETAL – Pastagem do gênero Brachiaria.

ALTITUDE – 253 metros.

LITOLOGIA – Hornblenda-biotita gnaisse, com intercalações de anfibolitos e rochas calcissilicáticas.

FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Grupo Italva - Suíte Serra da Prata (NP3itsp).

PEDREGOSIDADE – Não pedregosa

ROCHOSIDADE – Rochosa

RELEVO LOCAL – Forte ondulado

RELEVO REGIONAL – Forte ondulado

EROSÃO – Ligeira

DRENAGEM – Bem drenado

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta Estacional Decidual

CLIMA – Aw (Köppen-Geiger)

DESCRITO E COLETADO POR – Luiz Felipe Mesquita e Vinício Coelho Lima

ANEXO 4

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

- Ap 0-12 cm, vermelho muito escuro-acinzentado (2,5YR 2,5/2, úmida e 2,5YR 3/2, seca); argilo-arenosa; moderada pequena granular; macia, friável, não plástica e não pegajosa; transição plana e gradual.
- A2 12-41 cm, vermelho muito escuro-acinzentado (2,5YR 2,5/2, úmida e seca); franco-argilo-arenosa; moderada pequena e média granular; macia, friável, não plástica e não pegajosa; transição plana e gradual.
- BA 41-57 cm, bruno-avermelhado-escuro (2,5YR 3/3, úmida e 2,5YR 4/4, seca); argilo-arenosa; moderada pequena e média blocos subangulares; macia, friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e clara.
- Bt1 57-83 cm, bruno-avermelhado (2,5YR 4/4, úmida e 2,5YR 4/6, seca); muito argilosa; moderada média blocos subangulares; cerosidade fraca e pouca; dura, firme, plástica e pegajosa; transição plana e gradual.
- Bt2 83-102 cm, vermelho (2,5YR 4/5, úmida e 2,5YR 4/8, seca); muito argilosa; moderada média blocos angulares; cerosidade moderada e comum; dura, firme, muito plástica e muito pegajosa; transição plana e gradual.
- Bt3 102 cm+, vermelho-escuro (2,5YR 3/6, úmida e 2,5YR 5/8, seca); muito argilosa; moderada pequena e média blocos subangulares; cerosidade moderada e comum; dura, firme, muito plástica e muito pegajosa.

RAÍZES - médias e abundante no Ap e A2; médias e comuns no BA e Bt1; finas e poucas no Bt2; finas e raras no Bt3.

ANEXO 4

ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS

Perfil N°10 - Argissolo Vermelho eutrófico abruptico

Amostra		Composição granulométrica da terra fina g/kg				ADA g/kg	GF %	Silte Argila	Densidade g/cm ³		Poros. m ³ /m ³
Hor.	Prof. cm	Areia grossa 2-0,2 mm	Areia fina 0,2-0,05 mm	Silte 50-2 µm	Argila < 2 µm				Solo	Partic.	
Ap	0 - 12	320	190	120	370	10	97	0,32	1,11	2,66	0,583
A2	- 41	460	160	50	330	10	97	0,15	1,20	2,68	0,552
BA	- 57	360	160	70	410	110	73	0,17	1,17	2,64	0,557
Bt1	- 83	170	70	40	720	110	85	0,06	1,01	2,60	0,612
Bt2	- 102	160	60	30	750	10	99	0,04	1,00	2,60	0,615
Bt3	102+	160	60	60	720	10	99	0,08	1,01	2,59	0,610

Hor.	pH (1:2,5)			Complexo Sortivo cmol _c /kg							V %	m %	P assim. mg/kg
	Água	KCl	ΔpH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	H+Al	CTC pH 7,0			
Ap	6,23	5,33	-0,90	3,33	2,97	0,21	0,13	0,0	5,0	11,64	57,1	0,0	4,7
A2	6,01	4,74	-1,27	2,70	1,20	0,04	0,05	0,0	5,0	9,00	44,4	0,0	3,8
BA	6,03	4,82	-1,21	2,27	1,24	0,02	0,02	0,0	3,4	6,95	51,1	0,0	3,3
Bt1	6,31	5,10	-1,21	1,82	1,95	0,02	0,01	0,0	2,9	6,70	56,7	0,0	3,3
Bt2	6,06	5,40	-0,66	0,56	2,20	0,01	0,01	0,0	1,8	4,57	60,6	0,0	3,8
Bt3	6,37	5,27	-1,10	0,26	2,65	0,01	0,02	0,0	2,3	5,23	56,1	0,0	3,6

Hor.	COT g/kg	Ataque sulfúrico g/kg						Relações Moleculares			P rem. mg/L	Eq. CaCO ₃ g/kg
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Ki	Kr	$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$		
Ap	3,86	96	86	33	10,3	0,8	0,57	1,90	1,52	4,09	27,1	0,0
A2	1,60	102	96	42	10,5	0,7	0,58	1,81	1,41	3,59	24,9	0,0
BA	0,95	122	121	44	11,3	0,5	0,37	1,71	1,39	4,32	27,2	0,0
Bt1	0,95	184	198	61	10,5	0,5	0,13	1,58	1,32	5,10	10,1	0,0
Bt2	0,58	222	218	65	11,1	0,5	0,09	1,73	1,45	5,27	4,6	0,0
Bt3	0,15	213	216	66	10,7	0,5	0,09	1,68	1,45	5,14	4,4	0,0

Hor.	PST %	Pasta saturada		Sais solúveis cmol _c /kg						Constantes Hídricas m ³ /m ³					
		C.E mS/cm 25°C	Água %	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	HCO ₃ ⁻ CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Umidade (KPa)				
											6	33	100	300	1500
Ap	1,09										0,301	0,244	0,211	0,169	0,132
A2	0,59										0,216	0,154	0,133	0,122	0,100
BA	0,33										0,243	0,185	0,169	0,140	0,131
Bt1	0,21										0,401	0,346	0,300	0,281	0,243
Bt2	0,11										0,374	0,308	0,276	0,260	0,246
Bt3	0,35										0,362	0,295	0,259	0,241	0,231

Relação textural: 1,95

ANEXO 4

Perfil N° 11

DESCRIÇÃO GERAL

DATA – 29/06/2013

CLASSIFICAÇÃO – Chernossolo Háptico carbonático típico, textura argilosa, A chernozêmico, fase floresta estacional decidual, relevo ondulado.

LOCALIZAÇÃO – Estrada Duas Barras-Cimento Paraíso, aproximadamente 2,8 km após a sede do distrito de Duas Barras, propriedade do Sr.Genivaldo, Italva-RJ.

COORDENADAS – 7.634.012 m N e 223.788 m E (UTM WGS 1984 Zona 24S).

SITUAÇÃO – Perfil coletado em trincheira aberta na base de uma planície suavemente ondulada, ao lado de uma lavra de calcário desativada.

DECLIVIDADE – Aproximadamente 10 % de declive

COBERTURA VEGETAL – Pastagem do gênero Brachiaria.

ALTITUDE – 80 metros.

LITOLOGIA – Mármore calcíticos e dolomíticos ricos em grafita.

FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Grupo Italva - Unidade São Joaquim (NP3itsj).

PEDREGOSIDADE – Não pedregosa

ROCHOSIDADE – Rochosa

RELEVO LOCAL – Ondulado

RELEVO REGIONAL – Forte ondulado

EROSÃO – Não aparente

DRENAGEM – Moderadamente drenado

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta Estacional Decidual

CLIMA – Aw (Köppen-Geiger)

DESCRITO E COLETADO POR – Luiz Felipe Mesquita e Vinício Coelho Lima

ANEXO 4

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

- Ap 0-28 cm, preto (2,5YR 2,5/1, úmida e seca); argila; forte pequena e média granular; dura, muito firme, não plástica e não pegajosa; transição plana e clara.
- A2 28-53 cm, preto (2,5YR 2,5/1, úmida e seca); argila; moderada média a grande blocos subangulares e moderada média a grande granular; ligeiramente dura, friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição irregular e clara.
- Bt 53-88 cm, bruno-avermelhado-escuro (2,5YR 3/4, úmida e 2,5YR 3/5, seca); muito argilosa; moderada média blocos subangulares; macia, friável, muito plástica e muito pegajosa; cerosidade moderada e comum; transição irregular e abrupta.
- Ck 88 cm+, vermelho-claro (2,5YR 6/6, úmida e 2,5YR 8/6, seca); franco-argilo-arenosa; maciça; macia, friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; nódulos frequente, grande (2-4 cm), duro, esférico a irregular, amarelo-róseo; efervescência violenta.

RAÍZES - Muitas e médias no horizonte Ap; comuns e médias no AB; poucas e finas no Bt; raras e finas no Ck.

OBS.:

- Os nódulos carbonáticos apresentam coloração atribuída à influência da argila do horizonte Bt.

ANEXO 4

ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS

Perfil N° 11 - Chernossolo Háptico carbonático típico

Amostra		Composição granulométrica da terra fina g/kg				ADA g/kg	GF %	Silte Argila	Densidade g/cm ³		Poros. m ³ /m ³
Hor.	Prof. cm	Areia grossa 2-0,2 mm	Areia fina 0,2-0,05 mm	Silte 50-2 µm	Argila < 2 µm				Solo	Partic.	
Ap	0 - 28	240	180	100	480	70	85	0,21	1,06	2,64	0,598
A2	- 53	290	140	50	520	110	79	0,10	1,07	2,60	0,588
Bi	- 88	220	130	30	620	90	85	0,05	1,03	2,60	0,604
Ck	88+	340	120	260	280	10	96	0,93	1,11	2,66	0,583

Hor.	pH (1:2,5)			Complexo Sortivo cmol _e /kg							V %	m %	P assim. mg/kg	
	Água	KCl	ΔpH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	H+Al	CTC pH 7,0				
Ap	8,33	7,23	-1,10	21,50	1,68	0,41	0,05	0,0	0,0	0,0	23,65	100,0	0,0	10,2
A2	8,24	6,89	-1,35	19,57	1,49	0,26	0,08	0,0	0,2	0,0	21,61	99,1	0,0	4,3
Bi	8,31	7,09	-1,22	20,50	2,61	0,05	0,12	0,0	0,0	0,0	23,29	100,0	0,0	4,2
Ck	8,73	7,74	-0,99	12,00	1,12	0,02	0,24	0,0	0,0	0,0	13,38	100,0	0,0	3,0

Hor.	COT g/kg	Ataque sulfúrico g/kg						Relações Moleculares			P rem. mg/L	Eq. CaCO ₃ g/kg
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Ki	Kr	$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$		
Ap	2,91	141	103	39	6,5	0,9	0,70	2,33	1,87	4,15	24,7	20,5
A2	1,64	164	128	43	6,5	0,4	0,50	2,18	1,79	4,67	15,7	0,0
Bi	0,66	193	161	50	6,8	0,3	0,31	2,04	1,70	5,06	11,0	18,4
Ck	0,51	13	51	20	2,4	0,3	0,08	0,43	0,35	4,00	23,6	704,8

Hor.	PST %	Pasta saturada		Sais solúveis cmol _e /kg						Constantes Hídricas m ³ /m ³					
		C.E mS/cm 25°C	Água %	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	HCO ₃ ⁻ CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Umidade (KPa)				
											6	33	100	300	1500
Ap	0,22										0,316	0,252	0,233	0,201	0,178
A2	0,39										0,294	0,236	0,201	0,190	0,162
Bi	0,53										0,372	0,278	0,251	0,220	0,198
Ck	1,76										0,205	0,161	0,141	0,129	0,082

Relação textural: 1,29

ANEXO 4

Perfil Nº 12

DESCRIÇÃO GERAL

DATA – 19/07/2013

CLASSIFICAÇÃO – Chernossolo Rêndzico órtico típico, textura argilosa, A chernozêmico, fase floresta estacional decidual, relevo ondulado.

LOCALIZAÇÃO – Rua Francisco Mardegan, Bairro Marbrasa, lado esquerdo do sentido Cachoeiro de Itapemirim-Atílio Vivácqua, em frente ao parque de exposições, Cachoeiro de Itapemirim - ES.

COORDENADAS – 7.694.551 m N e 274.103 m E (UTM WGS 1984 Zona 24S).

SITUAÇÃO – Perfil coletado em trincheira aberta na base de uma encosta suavemente ondulada.

DECLIVIDADE – Aproximadamente 10 % de declive

COBERTURA VEGETAL – Pastagem do gênero Brachiaria.

ALTITUDE – 59 metros.

LITOLOGIA – Sedimentos colúvio-aluvionares.

FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Complexo Paraíba do Sul (NPps)

PEDREGOSIDADE – Não pedregosa

ROCHOSIDADE – Não rochosa

RELEVO LOCAL – Ondulado

RELEVO REGIONAL – Forte ondulado

EROSÃO – Ligeira

DRENAGEM – Moderadamente drenado

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta Estacional Decidual

CLIMA – Aw (Köppen-Geiger)

DESCRITO E COLETADO POR – João Carlos Ker e Luiz Felipe Mesquita

ANEXO 4

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

- Ap 0-10 cm, preto (10YR 2/1, úmida e 10YR 3/1, seca); argila; forte pequena e média granular e forte pequena blocos subangulares; muito dura, firme, muito plástica e muito pegajosa; transição plana e gradual.
- A2 10-27 cm, cinzento-muito-escuro (10YR 3/1, úmida e 10YR 4/1, seca); argila; forte pequena e média blocos subangulares; muito duro, firme, muito plástica e muito pegajosa; transição plana e gradual.
- Ck1 27-42 cm, bruno-acinzentado-muito-escuro (10YR 3/1,5, úmida e 10YR 5/1, seca); argila; moderada média e grande blocos subangulares; extremamente duro, muito firme, muito plástica e muito pegajosa; transição plana e gradual.
- Ck2 42-66 cm, bruno-acinzentado-escuro (10YR 3,5/2, úmida e 10YR 6/1,seca); argila; moderada média e grande blocos subangulares; extremamente duro, muito firme, muito plástica e muito pegajosa; transição plana e gradual.
- Ck3 66 cm+, bruno (10YR 5/3, úmida e 10YR 7/2,seca); argila; maciça; duro, friável, plástica e pegajosa; nódulos frequente, pequena (1 cm), duro, esférico a irregular, esbranquiçados; efervescência forte.

RAÍZES - Muitas e médias no horizonte Ap e A2; comuns e médias no Ck1 e Ck2; poucas e finas no Ck3.

OBS.:

- Pontuações esbranquiçadas de calcário distribuída no horizonte Ck1.

ANEXO 4

ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS

Perfil N°12 - Chernossolo Rêndzico órtico típico

Amostra		Composição granulométrica da terra fina g/kg				ADA g/kg	GF %	Silte Argila	Densidade g/cm ³		Poros. m ³ /m ³
Hor.	Prof. cm	Areia grossa 2-0,2 mm	Areia fina 0,2-0,05 mm	Silte 50-2 µm	Argila < 2 µm				Solo	Partic.	
Ap	0 - 10	280	170	130	420	80	81	0,31	1,00	2,62	0,618
A2	- 27	260	170	130	440	110	75	0,30	1,05	2,63	0,601
Ck1	- 42	260	120	160	460	140	70	0,35	1,07	2,64	0,595
Ck2	- 66	280	130	180	410	160	61	0,44	1,06	2,66	0,602
Ck3	66+	130	80	350	440	150	66	0,80	1,08	2,60	0,585

Hor.	pH (1:2,5)			Complexo Sortivo cmol _c /kg							V %	m %	P assim. mg/kg
	Água	KCl	ΔpH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	H+Al	CTC pH 7,0			
Ap	8,33	7,19	-1,14	32,33	2,94	0,18	0,22	0,0	0,0	35,67	100,0	0,0	7,1
A2	8,39	7,11	-1,28	34,66	3,48	0,09	0,23	0,0	0,0	38,46	100,0	0,0	7,0
Ck1	8,53	7,31	-1,22	26,55	3,38	0,05	0,19	0,0	0,2	30,37	99,3	0,0	5,3
Ck2	8,86	7,47	-1,39	25,19	3,62	0,04	0,20	0,0	0,0	29,05	100,0	0,0	3,3
Ck3	8,70	7,68	-1,02	16,49	2,63	0,02	0,23	0,0	0,0	19,37	100,0	0,0	3,1

Hor.	COT g/kg	Ataque sulfúrico g/kg						Relações Moleculares			P rem. mg/L	Eq. CaCO ₃ g/kg
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Ki	Kr	$\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$		
Ap	2,55	120	80	36	6,1	0,7	0,42	2,55	1,98	3,49	28,0	109,4
A2	1,82	139	90	41	7,2	0,5	0,40	2,63	2,03	3,45	26,9	65,2
Ck1	1,17	95	85	31	6,4	0,3	0,26	1,90	1,54	4,30	24,8	218,8
Ck2	0,88	46	76	28	5,8	0,2	0,22	1,03	0,83	4,26	21,3	214,6
Ck3	0,88	22	48	25	3,2	0,2	0,12	0,78	0,58	3,01	23,0	794,3

Hor.	PST %	Pasta saturada		Sais solúveis cmol _c /kg							Constantes Hídricas m ³ /m ³				
		C.E mS/cm 25°C	Água %	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	HCO ₃ ⁻ CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Umidade (KPa)				
											6	33	100	300	1500
Ap	0,61										0,332	0,273	0,250	0,239	0,190
A2	0,59										0,360	0,286	0,268	0,240	0,195
Ck1	0,62										0,323	0,247	0,223	0,179	0,159
Ck2	0,69										0,293	0,220	0,201	0,169	0,129
Ck3	1,17										0,325	0,239	0,219	0,177	0,124

Relação textural: 1,05

ANEXO 5

Separação de argila grossa (2 - 0,2 μm) e argila fina (< 0,2 μm) por centrifugação

O procedimento para separação da argila em tubos de centrifuga utilizado neste trabalho encontra-se detalhadamente descrito na secção 3.42 (pag.127), do livro *Soil Chemical Analysis - advanced course* (Jackson, 1969)⁵. Em tubos de centrifuga de 50 mL, pesar 1 g de argila (< 2 μm), adicionar 40 mL de solução NaOH 0,01 mol L⁻¹. Tampar o tubo corretamente para evitar vazamento e manter sob agitação vertical em aparelho de Wagner por 24 h. Após a dispersão, conduzir a centrifugação pelo tempo adequado às características da centrífuga utilizada, conforme descrito abaixo. Após a centrifugação, despejar o sobrenadante contendo argila fina (< 0,2 μm) em becker de 500 mL. Adicionar novamente 40 mL de solução NaOH 0,01 mol L⁻¹ e agitar o tubo até dispersão do sedimento contido no fundo. Repetir o processo de centrifugação quantas vezes for necessário até que a solução sobrenadante se torne límpida. O tempo necessário para a sedimentação sob aceleração centrífuga, para um dado diâmetro, é calculado por meio da Lei de Stokes, em uma forma integrada, como proposto por Svedberg & Nichols (1923)⁶:

$$t_{\min} = \frac{63 \times 10^8 \times \eta \times \text{Log}_{10} \left(\frac{R}{S} \right)}{N^2 \times D^2 \times \Delta\rho} \quad [5.1]$$

em que:

t_{\min} = tempo necessário para sedimentação, em minutos (min);

η = viscosidade da água (0,00894 à 25 °C), em poyses;

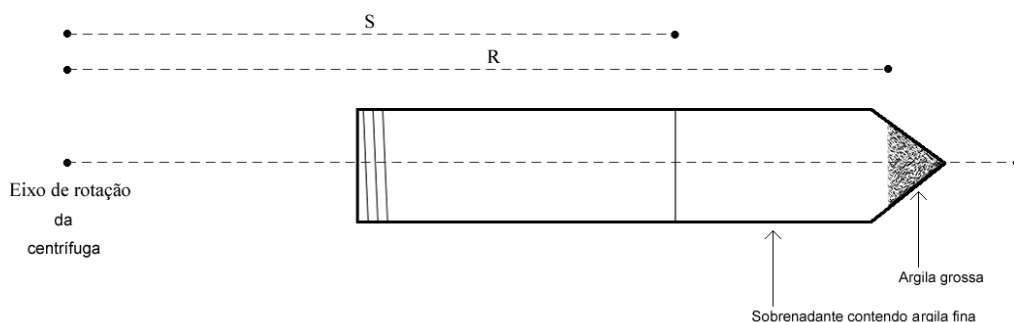
R = distância entre o eixo da centrífuga e o topo do sedimento no tubo, em centímetros (cm);

S = distância entre o eixo da centrífuga e o topo da solução no tubo, em centímetros (cm);

N = rotação da centrífuga, em rpm;

D = diâmetro máximo das partículas no sobrenadante após centrifugação, em micrometros (μm);

$\Delta\rho$ = diferença entre o peso específico da argila (2,653 g cm⁻³) e o da água (1,000 g cm⁻³).



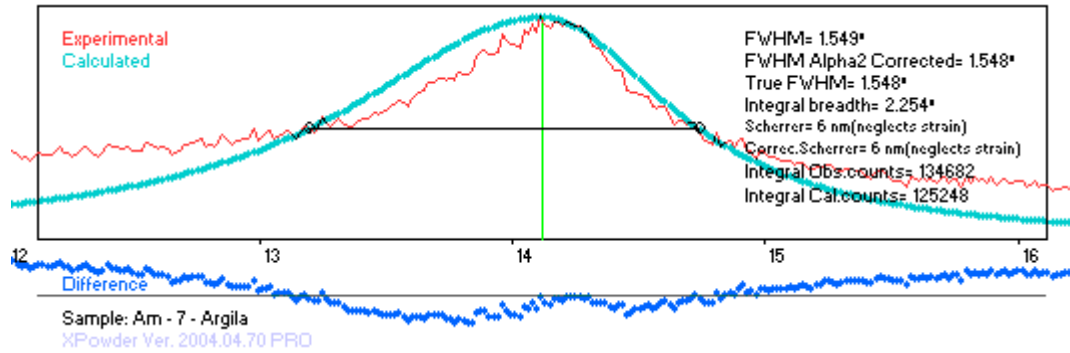
Exemplo:

$$t_{\min} = \frac{63 \times 10^8 \times 0,00894 \times \text{Log}_{10} \left(\frac{16}{9} \right)}{3000^2 \times 0,2^2 \times 1,653} = 26,65 \text{ minutos}$$

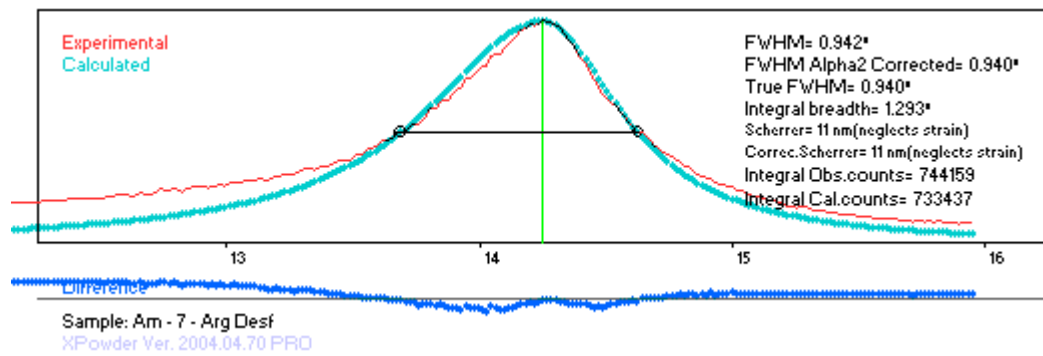
⁵ JACKSON, M.L. *Soil chemical analysis advance course*. University of Wisconsin, Madison, 1969.

⁶ SVEDBERG, T.; NICHOLS, J.B. Determination of size and distribution of size of particles by centrifugal methods. *J. Am. Chem. Soc.*, 45:2910-2917, 1923.

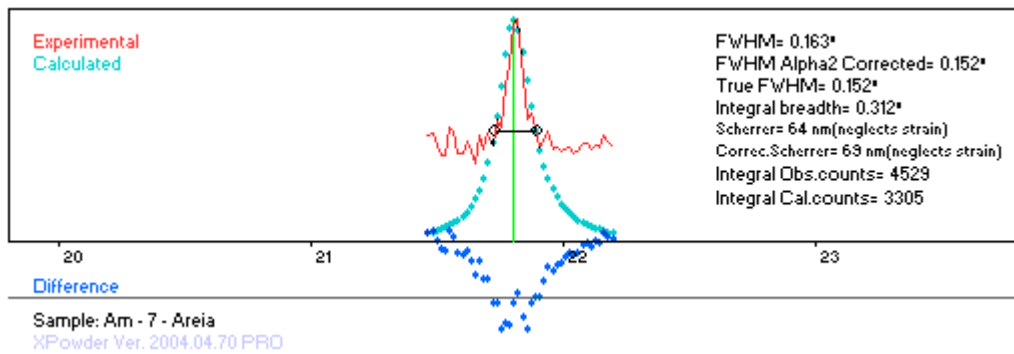
ANEXO 6



Anexo 6.1. Largura a meia altura (FWHM = full width at half maximum) da distancia interplanar d_{001} da caulinita, obtida a partir do difractograma de raio-X da fração argila natural, do horizonte Bt, perfil P2 (Cambissolo Háplico).



Anexo 6.2. Largura a meia altura (FWHM = full width at half maximum) da distancia interplanar d_{001} da caulinita, obtida a partir do difractograma de raio-X da fração argila desferrificada, do horizonte Bt, perfil P2 (Cambissolo Háplico).



Anexo 6.3. Largura a meia altura (FWHM = full width at half maximum) da distancia interplanar d_{100} do quartzo, obtida a partir do difractograma de raio-X da fração areia, do horizonte Bt, perfil P2 (Cambissolo Háplico).