1 - Introdução

A região de Piracicaba situa-se no centro-leste do Estado de São Paulo, dentro da depressão periférica paulista que, por sua vez, está contida na bacia do Paraná. Os solos ocorrentes são, em grande parte, formados a partir de material sedimentar e dentre eles os Argissolos derivados de argilitos e/ou folhelhos são muito comuns e importantes, pois sobre os mesmos se desenvolvem atividades de grande relevância econômica para a região, entre as quais cita-se a agricultura, que é fortemente influenciada pelo conjunto dos atributos, ou seja, pelo comportamento dos diferentes tipos de solos.

Os Argissolos são, depois dos Latossolos, a classe de solos mais abrangente e importante no Brasil, bem como são também importantes em todo o mundo. Tais solos têm sido estudados sob diversos aspectos (físicos, químicos, mineralógicos), embora uma série de questões quanto ao mesmos ainda careça de mais e melhores esclarecimentos.

Alguns aspectos relevantes, ainda não esclarecidos, dizem respeito às alterações mineralógicas ocorridas ao longo da evolução dos referidos solos desde a superfície até a base do perfil, bem como a maneira segundo a qual se distribuem os metais traços em tais perfis, derivados de argilitos e folhelhos. O conhecimento das alterações mineralógicas ocorridas é importante, pois os resultados obtidos permitirão aumentar significativamente a capacidade de predição acerca de tais solos e também contribuir para o melhor entendimento quanto à distribuição e ao comportamento destes e dos seus respectivos saprólitos, bem como para se propor outras atividades a eles associadas, novos estudos a serem empreendidos e a definição de praticas de manejo mais adequadas aos mesmos.

Outros aspectos também importantes dizem respeito aos metais traços. Estes ocorrem naturalmente associados aos grandes grupos de rochas (ígneas, metamórficas, sedimentares) e, enquanto se encontram imobilizados em estruturas cristalinas, não representam maiores problemas para o homem e os demais seres vivos. Uma vez liberados de tais estruturas e passando para o solo, aumenta substancialmente a possibilidade de ciclagem destes elementos nos ambientes naturais e as chances de virem a se tornar importantes contaminantes dos mananciais hídricos, de alimentos consumidos e do ar que se respira.

Além das razões mencionadas acima, os estudos das alterações inerentes à fração argila e das relações com os metais traços são particularmente importantes, pois, é com esta componente do solo que interagem os íons em geral e dentre eles os metais traços, o que influencia, em grande medida, a dinâmica e a ditribuição de tais elementos no ambiente solo.

Assim sendo, importa conhecer, inicialmente, a distribuição dos metais traços no ambiente solo, bem como as relações existentes entre tal distribuição e as alterações mineralógicas ocorridas ao longo do desenvolvimento do próprio solo, cujos resultados dos efeitos combinados dos diversos fatores de formação se exprimem no perfil de alteração.

1.1 - Objetivos

Este trabalho teve por objetivo estudar as alterações mineralógicas, a distribuição dos metais traços de Argissolos desenvolvidos de argilitos e folhelhos ocorridas desde a superfície até a base do perfil, bem como as relações entre as alterações mineralógicas e a distribuição dos metais traços em tais solos, na região de Piracicaba, Estado de São Paulo.

1.2. - Descrição do Meio Físico

1.2.1 - Localização

Os cinco perfis estudados se situam nos arredores de Piracicaba, que se localiza no centro-leste do Estado de São Paulo (Figura 01), zona do médio Tietê dentro da depressão periférica paulista (Figura 02), pouco acima do trópico de capricórnio, entre 22° 31'- 22° 58' LS e 47° 32'- 47° 48' LW (Almeida, 1964).

A Figura 03 mostra as principais vias de acesso à area estudada e também os locais dos 05 pontos de amostragem do solo, cujas coordenadas UTM e altimétrica de cada um são: P 01 (23 229894 E, 7462223 N, 580 m); P 02 (23 236865 E, 7480651 N, 575 m); P 03 (23 220563 E, 7464263 N, 590 m); P 04 (23 227996 E, 7470755 N, 595 m) e P 05 (23 215655 E, 7428474 N, 575 m).



Figura 01 - Localização do município de Piracicaba em relação a outras importantes cidades do Estado de São Paulo. Escala 1 : 250 000. Extraído de Ranzani (1976).

1.2.2 - Geologia

A região de Piracicaba, bem como a maior parte do Estado de São Paulo, inclui-se na bacia do Paraná, numa unidade geotectônica estabelecida sobre a plataforma sul-americana a

Figura 02 - Corte transversal do interior para a borda da bacia sedimentar do Paraná, sentido SW-NE, em que se verifica a posição da depressão periférica paulista dentro da qual se situa a cidade de Piracicaba e a área estudada. Escala 1 : 500 000. Fonte: IG / USP (1982).



Figura 03 - Mapa de situação / localização em que se verificam as pricincipais vias de acesso á área estudada, á cidade de Piracicaba e outras cidades no seu entorno.

partir do devoniano inferior, senão do siluriano (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT, 1981a). Nas partes mais elevadas ocorre o material geralmente argiloso relacionado à formação Rio Claro, que se acenta sobre a formação Estrada Nova. Abaixo desta, em cotas inferiores no terreno, ocorrem sills de diabásio, interrompendo a continuidade da mesma, estando ambos acentados sobre a formação Irati sob a qual ocorre, às vezes, o diabásio, de acordo com Mezzalira (1965).

* Formações Geológicas Associadas aos Argissolos

A seguir, apresenta-se uma breve descrição acerca de algumas formações geológicas mais diretamente associadas à ocorrência dos Argissolos, por sua vez, desenvolvidos principalmente de argilitos e folhelhos, na região de Piracicaba - SP.

a) Formação Itararé

A formação Itararé contém 5 a 6 níveis de tilitos, intercalados em conglomerados e arenitos, variando em sua granulação de conglomeráticos a finos, folhelhos, calcários, argilitos e siltitos flúvioglaciais, varvitos, pequenas camadas de carvão além de siltitos e arenitos, depositados por duas ingressões marinhas (Petri, 1964). De acordo com o IPT (1981a), na formação Itararé, dentro do Estado de São Paulo, predominam arenitos de granulação heterogênea, mineralogicamente imaturos, passando a arenitos feldspáticos e mesmo a arcosianos. São também característicos da formação Itararé sedimentos rítmicos, em que se alternam, em delicada estratificação plano-paralela, arenitos finos, siltitos cinza-claro e folhelhos cinza mais escuro. Corpos intrusivos na forma de sills e diques de diabásio são comuns, atravessando as rochas do grupo Tubarão (Mezzalira, 1965).

A Figura 04, abaixo, mostra o mapa geológico da região de Piracicaba-SP em que se verificam as principais formações geológicas, com as quais se encontram associados os perfis representativos dos Argissolos estudados.



Figura 04 - Mapa geológico da região de Piracicaba-SP em que se verificam as principais formações geológicas às quais se encontram associados os Argissolos estudados.

A formação Itararé deve ser do carbonífero superior, embora alguns a considerem como sendo do permiano (Petri, 1964). Segundo Rocha-Campos (1967), a referida formação geológica seria do permocarbonífero, enquanto Daemon & Quadros (1970) encontraram evidências palinológicas indicando idade entre o carbonífero superior e o permiano médio.

A maior parte dos sedimentos do grupo Tubarão indica ser o mesmo de origem glacial ou fluvioglacial e teriam sido depositados em ambiente aquoso não marinho (Petri, 1964). Conforme o IPT (1981a), os ambientes de sedimentação representados pelas diversas litofácies da formação variaram no tempo e no espaço (canais fluviais, planícies de inundação, planícies litorâneas, deltaicas, praias, lagos periglaciais, ambiente marinho representado por um golfo ligado ao mar aberto, etc.) como só seria possível acontecer durante um período glacial.

O Quadro Único, na página seguinte, mostra um esquema ilustrativo da coluna estratigráfica para a bacia sedimentar do Paraná no estado de São Paulo, em que se verificam, em relação aos demais estratos, as posições das formações geológicas Itararé, Irati e Corumbataí, com as quais se encontram associados os Argissolos estudados.

b) Formação Irati

A formação Irati inclui um conjunto de rochas, tais como folhelhos pirobetuminosos, folhelhos pretos não betuminosos, dolomitos parcialmente silisificados em alternância com os folhelhos, dolomitos, siltitos cinzentos, sílex e, ocasionalmente, arenitos (Mezzalira, 1964), sendo os calcários moderada a intensamente dolomitizados. Arenitos de granulação fina a grossa, com inclusões conglomeráticas, ocorrem ocasionalmente na base dessa formação (IPT, 1981a). Pode a mesma apresentar-se intrudida por sills de diabásio (Mezzalira, 1964) e os sedimentos, freqüentemente acentados em perfeita estratificação plano-paralela (Ranzani *et al.*, 1966).

Estudos palinomórficos realizados por Daemon & Quadros (1970) indicaram ser a referida formação do permiano superior.

É difícil definir com precisão o meio em que se deu a deposição dos sedimentos, mas pode-se afirmar que não foi em ambiente marinho, embora a ocorrência de vegetais indicasse proximidade da costa (Mezzalira, 1964). Por sua vez, o IPT (1981a) reconhece haver controvérsia quanto ao tema, mas cita indícios de ter sido o ambiente marinho de águas rasas em bacias confinadas sob clima propício à precipitação de calcários e condições físico-químicas favoráveis à sua dolomitização e ao acúmulo de matéria orgânica geradora de pirobetumes.

c) Formação Corumbataí

Segundo Pacheco (1917), citado por Mezzalira (1964), a formação Corumbataí é constituída por uma série de camadas calcárias, arenosas e argilo-xistosas, altermadas com outras xistobetuminosas contendo nódulos de sílex, intercaladas com calcários também portadores de nódulos de sílex na base. Xistos argilosos e arenosos, bem como os calcários, com os quais se alternam em camadas acima deste horizonte, são portadores de fósseis vários, alguns dos quais caracterizando muito bem tais camadas como sendo do permiano. **Quadro Único** - Coluna estratigráfica da bacia sedimentar do Paraná, em que se verificam, em relação aos demais estratos, as posições das formações geológicas Itararé, Iarti e Corumbataí, com as quais estão associados os os três perfis representativos dos Argissolos estudados. Extraído de IPT (1981a).

			Grupo	Formação	Formação Litolog			gia				
		с	-	Marília	Km	Arenito de granulação fina e grossa compreendendo ban- cos maciços com tênues estratificações cruzadas de médio porte. Subordinadamente, ocorrem lentes de siltitos, argi- litos e arenitos muito finos. Presença comum de nódulos carbonáticos.	Kti	Formação Itaqueri: Predominam arenitos com cimento argiloso e lentes alongadas de folhelhos e conglome- rados polimíticos				
	М	R E T Á	B A U R Ú	Ada man tina	Ка	Arenitos finos e muito finos podendo apresentar cimentação e nó- dulos carbonáticos com lentes de siltitos arenosos e argilitos ocorrendo em bancos maciços, estratificação plano-paralela e cruzada de pequeno e médio porte.	~~~	~~~~~				
	E Z	C E O		Sto Anastácio	Ksa	Arenitos muito finos a médios, mal selecionados, subordina- damente de caráter arcosiano, geralmente maciços, apresen- tando localmente, cimento e nódulos carbonáticos.						
	o z	A J U	8	Caiuá	Kc	Arenitos finos a médios, com grãos bem arredondados e co- loração arroxeada típica, apresentando abundantes estratifi- cações cruzadas de médio a grande porte. Localmente ocor- rem cimento e nódulos carbonáticos.						
F	Ó I C	R Á S I C	S Serra Ă Geral	Serra Geral	JKsg	Rochas vulcânicas toleíticas dispostas em derrames basalti cos de coloração cinza a negro, textura afanítica, com inter- calações de arenitos intertrapeanos, finos a médios apresen- tando estratificação cruzada tangencial. Ocorrem esparços						
N	0	0	0 B	Botucatú	Jkb	 Arenitos eólicos avermelhados de granulação fina a média com estratificações cruzadas de médio e grande porte. Ocorrem 						
E			EN	Dotucatu	~~~~	restritamente depósitos fluviais de natureza areno-conglome- rática e camadas localizadas de siltitos e argilitos lacustres Depósitos fluviais incluindo arenitos finos e médios, averme-						
R		T R I A S	0	Piram- bóia	TrJp	lhados, síltico-argilosos com estratificação cruzada ou plano- paralela com níveis de folhelhos e arenitos argilosos de cores variegadas e raras intercalações de natureza areno-argilosa.						
0	-	5		1								
z		P E R	P A S S A D O I S T U B A R Â O	Rio do Rastro Teresina	Prr	Depósitos de planícies costeiras compreendendo arenitos mui- to finos a médios, esverdeados a avermelhados e, subordinada- mente, argilitos e siltitos avermelhados.						
Ó I		M S U			Pt	Depósitos possivelmente marinhos prodeltaicos compreen- dendo folhelhos e argilitos cinza-escuros a esverdeados ou avermelhados finamente laminados em alternância com sil- titos e arenitos muito finos; presença de restritas lentes de calcário oolítico e sílex.	Pc	Formação Corumbataí: Depósitos possivelmente marinhos de planícies de ma ré incluindo argilitos, folhelhos e siltitos cinza, arroxe adas ou autornelhados com intersolações de bancos				
C		P E R I O R P E R M E D A C A R		Serra Alta	Psa	Depósitos essencialmente marinhos incluindo siltitos, folhelhos e argilitos cinza-escuro a negro, com laminação plano-paralela.		carbonáticos, silexitos e camadas de arenitos finos.				
0	P A			Irati	Pi	Siltitos, argilitos e folhelhos silticos de cor cinza-claro a escu- ro, folhelhos pirobetuminosos localmente em alternância rítmica com calcários creme silificados e restritos níveis con- glomeráticos.						
	L E			1 T U B A R Å O	T U B A R Ã O		T U B	Palermo	Рр	Depósitos marinhos com predominância de siltitos cinza-es- verdeados e, subordinadamente, arenitos finos a médios e con- glomerados; freqüentes concreções, nódulos e leitos silexíticos.	Ptt	Formação Tatuí: Depósitos marinhos com estratificação plano-paralela predominado silitos armitos firos em parte concre
	o z							Rio Bonito	Prb	Depósitos essencialmente marinhos em que predominam sil- titos e folhelhos com níveis carbonático-argilosos e, subordina- damente, arenitos muito finos.		cionados por calcário e siles, de coloração vermelha arroxeada na parte inferior e esverdeada na base.
	Ó I C					Itararé	Срі	CPi: Depósitos glaciais continentais, glacio-marinhos, flu- viais, deltaicos, lacustres e marinhos compreendendo princi- palmente arenitos de granulação variada, arcosianos; con- glomerados, diamictitos, tilitos, siltitos, folhelhos, ritimi- tos e raras camadas de carvão.				
(0	B S U p			Aqui- dauana	Сра	real performanta de la predominant architos médios a grossos, feldspáticos de coloração vermelha-arro- xeada e, subordinadamente, arenitos finos, conglomerados, siltitos, folhelhos rítmicos e diamictitos.					
		D E V O N I A N 0	P A R	Ponta Grossa	Dpg	Dpg: Não aflorante.						
			A N Á	Furnas	Df	Df: Depósitos marinhos em que predominam arenitos de garnulação grossa, feldspáticos com estratificação cruzada de pequeno a médio porte e, subordinamente, arenitos finos, arenitos conglomeráticos e conglomerados oligomíticos basais.						





Figura 05 - Vista parcial de uma pedreira nos arredores de Piracicaba-SP, local de extração de calcário associado à formação Irati, e em detalhe, o limite entre o rejeito (sílex), acima, e a camada a partir da qual en-contra-se o calcário explorável.

Litologicamente a formação Corumbataí é constituída por siltitos cinzentos na base, siltitos e folhelhos roxos, verdes, marrons chocolate e, mais raramente, arenitos e calcários (Mezzalira, 1965). De acordo com Ranzani *et al.* (1966), os siltitos e folhelhos de cores cinza escuro e esverdeados têm natureza micácea e as camadas sobrejacentes são unidas por um cimento sesquioxídico. Segundo o IPT (1981a), a formação Corumbataí apresenta, em sua parte inferior, siltitos, argilitos e folhelhos cinzentos a roxo acinzentados nos afloramentos, podemdo possuir cimentação calcária, lembrando a formação Serra Alta. Assim como Pacheco (1917), citado por Mezzalira (1964), também o IPT (1981a) afirma que há fortes indícios de que a deposição de material encerrou-se com a era paleozóica sendo, portanto, a formação Corumbataí do tempo geológico permiano.

A deposição dos sedimentos teria se dado em ambiente marinho (Mezzalira, 1964). Segundo o IPT (1981a), existe sobre o tema grande controvérsia, havendo argumentos favoráveis à tese de que a deposição dos sedimentos teria se dado em condições litorâneas sob domínio de correntes de marés, enquanto outros argumentos apontam para um ambiente lacustre, havendo fortes indícios de que o ambiente não foi exclusivamente marinho.

1.2.3 - Relevo / Geomorfologia

O relevo da área estudada se caracteriza por apresentar formas topográficas pouco acentuadas e altitudes variando entre 500 e 700 m (Mezzalira, 1965). Horizontes amplos e superfícies suaves, formando colinas de topos aplainados com altitudes variáveis, levemente convexas, divisoras de vales largos, rematados em fundos chatos de planícies aluviais medíocres, constituem, segundo Penteado (1976), o quadro morfológico mais típico. De Acordo com o IPT (1981b), predominam na região colinas amplas e colinas médias; morrotes alongados e espigões também estão presentes, principalmente nos limites com a bacia do rio Paranapanema, ao sul do município de Piracicaba, nas cabeceiras de drenagem da margem esquerda do Tietê, entre Salto e Porto Feliz, e próximo a Sorocaba, ao redor da Serra de Araçoiaba. A Figura 06, abaixo, apresenta uma "cuesta", uma forma de relevo comum na área estudada e arredores.



Figura 06 - Vista panorâmica em que se pode observar os elementos principais de uma "cuesta", forma de relevo comum na depressão periférica paulista. Fonte: Brasil, Projeto Radam (1983).

1.2.4 - Clima

O clima da região é classificado como Cwa, pelo sistema de Köppen, ou seja, mesotérmico úmido subtropical com inverno seco, temperatura média do mês mais frio, inferior a 18 °C e a média do mês mais quente, superior a 22 °C (Brasil, 1960). Segundo Ranzani (1976), o clima de Piracicaba é tipicamente de transição, sendo a variação na quantidade, intensidade e distribuição das chuvas e temperaturas o aspecto mais importante, o que torna difícil o enquadramento em um tipo climático bem definido; há certa tendência à tropicalidade, expressa por temperatura média anual de 20 °C, média do período mais quente (novembro a março), 23 °C e a média do período mais frio (maio a agosto), 17 °C. Tais informações são, em geral, concordantes com aquelas relatadas por Ometo (1989). O Grafico 01, a seguir, mostra o comportamento anual das principais componentes do clima de Piracicaba.



Gráfico 01 - Balanço hídrico da região de Piracicaba-SP, em que se verifica o comportamento anual das componentes precipitação, evapotranspiração potencial e evapotranspiração real, destacando-se um déficit hídrico considerável entre os meses de abril e setembro e um excedente hídrico entre outubro e março. Fonte: Estação Meteorológica, USP / ESALQ (2007).

1.2.5 - Vegetação

A cobertura vegetal original da região de Piracicaba, hoje praticamente extinta, só encontrada em pequenos fragmentos isolados em locais de difícil acesso, pertenceu, ao que tudo indica, ao subtipo floresta latifoliada tropical (Ranzani *et al.*, 1966). Segundo Rodrigues, em comunicação pessoal a Vidal-Torrado (1994), a referida cobertura vegetal seria classificada como floresta mesófila semidecídua, opinião também concordante com Viana & Pinheiro (1997).

1.2.6 - Os Solos Estudados

Como objeto de estudo, foram utilizados perfis de Argissolos e respectivos saprólitos, desenvolvidos de argilitos e folhelhos, ocorrentes na região de Piracicaba-SP, na forma de unidades de mapeamento individualizadas, associações e/ou grupamentos indiscriminados, cuja referência para a amostragem foi o mapa semidetalhado de solos (Folha de Piracicaba, Figura 07) na escala 1:100 000 (Oliveira & Prado, 1989).

Conforme a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Embrapa (2006), os Argissolos compreendem solos constituídos por material mineral, que têm como características diferenciais argila de atividade baixa (Tb) e horizonte B textural (Bt), imediatamente abaixo de qualquer tipo de horizonte superficial, exceto o horizonte hístico, sem apresentar, contudo, os requisitos estabelecidos para serem enquadrados nas classes dos Alissolos, Planossolos, Plintossolos ou Gleissolos.



Figura 07 - Mapa pedológico da região de Piracicaba-SP em que se verificam as principais unidades de solos ocorrentes, entre elas os Argissolos estudados.

Parte dos solos desta classe apresenta um evidente incremento no teor de argila, com ou sem decréscimo, do horizonte B para baixo no perfil. A transição entre os horizontes A e Bt é usualmente clara, abrupta ou gradual.

Apresentam profundidade variável, drenagem desde fortes a imperfeitamente drenados, cores avermelhadas ou amareladas, e mais raramente, brunadas ou acinzentadas. A textura varia de arenosa a argilosa no horizonte A e de média a muito argilosa no horizonte Bt, sempre havendo aumento de argila daquele para este horizonte. São fortes a moderadamente ácidos, com saturação de bases alta ou baixa, predominantemente cauliníticos e com relação molecular Ki variando de 1,0 a 2,3, em correlação com baixa atividade das argilas (Figura 08).

Os Argissolos são constituídos por material mineral com argila de atividade baixa e horizonte B textural imediatmente abaixo de um horizonte A ou E, apresentando ainda os seguintes re-



Figura 08 - Vista frontal de um perfil representaivo de um Argissolo típico em que se observa, macromorfologicamente, certa homogeneidade entre os horizontes A, Bt e C. Extraído com adaptação de Oliveira *et al.* (1992).

quisitos: os horizontes plíntico ou glei, se presentes (um ou outro), não estão acima e nem são coincidentes com a parte superficial do horizonte B textural.

Os Argissolos são constituídos por material mineral com argila de atividade baixa e horizonte B textural imediatamente abaixo de um horizonte A ou E, apresentando ainda os seguintes requisitos: os horizontes plíntico ou glei, se presentes (um ou outro), não estão acima e nem são coincidentes com a parte superficial do horizonte B textural.

Nesta classe de solos estão incluídos aqueles que foram classificados pela Embrapa como Podzólico Vermelho-Amarelo, argila de atividade baixa, pequena parte de Terra Roxa Estruturada, Terra Roxa Estruturada Similar, Terra Bruna Estruturada e Terra Bruna Estruturada Similar, todos com gradiente textural necessário para caracterizar um horizonte B textural, em qualquer caso eutrófico, distrófico ou álico, e mais recentemente, o Podzólico Vermelho-Escuro com B textural e também o Podzólico Amarelo.

2 - Revisão Bibliográfica

2.1 - As Alterações Mineralógicas no Perfil

Os solos são corpos naturais individualizados que resultam da ação integrada do clima e dos organismos sobre o material de origem, em dado tempo e lugar. Já no final do século XIX, Dockuchaiev deu notável contribuição ao estudo dos mesmos, ao enfatizar a importância do clima e dos organismos, época em que já se conheciam os efeitos da rocha matriz como fator de formação do solo. Posteriormente, Milne (1935) mostrou haver estreita relação entre a gênese dos solos e a posição na paisagem, principalmente em regiões tropicais com relevo ondulado. Jenny (1941) sintetizou as informações até então conhecidas na seguinte expressão:

Solo = f(m.o., c, o, r, t)...,

onde m.o.= material de origem, c = clima, o = organismos, r = relevo e t = tempo decorrido.

Há uma tendência comum de abordar-se a origem e a evolução dos solos sob o ponto de vista progressivo, segundo o qual os mesmos resultariam dos efeitos contínuos e sucessivos dos processos de intemperismo. Entretanto, Johnson & Watson-Stegner (1987) chamam atenção para a importância dos processos regressivos envolvidos na formação do solo, por meio dos quais dar-se-ia o rejuvenescimento do regolito e, por extensão, os próprios solos. Assim sendo, a formação do solo seria expressa não apenas em função da taxa de pedogênese, mas em função do balanço entre processos de amadurecimento e rejuvenescimento expresso por meio da taxa pedogênese / erosão.

Em um estudo publicado sobre conceitos e caminhos que ora se apresentam no campo da pedologia, Moniz (1996) enfatizou a importância de que os solos, no que diz respeito à formação e evolução, sejam enfocados sob o ponto de vista da duração e intensidade dos processos atuantes.

Em um trabalho pioneiro na região de Piracicaba, Escobar *et al.* (1973) investigaram a gênese dos solos da bacia do ribeirão Tijuco Preto, tendo constatado que a fração argila dos mesmos era predominantemente caulinítica, havendo também alofana, gibbsita, mica e vermiculita, sendo o teor da caulinita elevado nos Latossolos, médio nos Podzólicos e baixo nos Litossolos. Segundo os mesmos autores, a seqüência de intemperismo dos minerais nesses solos seria: mica, caulinita e gibsita. Lepsch & Buol (1974) encontraram resultados semelhantes e mais clorita e vermiculita interestratificada, sendo a lessivagem considerada o processo mais importante na formação dos solos podzólicos. Posteriormente, Demattê *et al.* (1977) verificaram que as principais etapas na seqüência de transformações mineralógicas nos solos da região incluem mica, vermiculita, caulinita e gibbsita, sendo a transformação da mica em caulinita considerada a etapa mais importante. Por sua vez, Dechen *et al.* (1993), estudando alguns solos da região de Piracicaba, verificaram que um Cambissolo Ta, álico, textura média, substrato folhelho, evoluiu para um Podzólico Vermelho-Escuro, Tb, textura argilosa, A moderado. O horizonte B inicipiente teria evoluído para B textural, bem como boa parte do silte teria sido reduzida ao tamanho argila, contribuindo assim para o espessamento do sólum.

Segundo Moniz & Buol (1982), a ressilicatização lateral é um processo importante que se contrapõe à alitização, o que explicaria a ocorrência de solos com minerais poucos intemperizados em ambientes oxídicos ou desenvolvidos de materiais oxídicos. A seqüência resultante da ressilicatização dos minerais no solo seria: gibbsita, caulinita e montmorilonita.

Moniz *et al.* (1995) constataram que esmectita, ilita, clorita, ilita-clorita, caulinita, vermiculita com hidroxi intercamada e gibbsita (menos freqüentemente) são os minerais mais comuns na fração argila de alguns sedimentos bem como de alguns solos afiliados, ocorrentes na folha de Piracicaba-SP, principalmente aqueles desenvolvidos a partir de rochas sedimentares das formações Tatuí, Irati e Corumbataí (membro Serra Alta); esmectita e ilita, nesta ordem, predominam na parte inferior, e caulinita, na parte superior do sólum. Tais minerais podem ser herdados do material de origem, e entre eles a caulinita, principalmente, pode ainda formar-se por ação do intemperismo. Os autores mencionados acima alertam para o fato de que a interpretação do estádio atual de alteração dos materiais do solo deve ser feita com cautela, pois a mineralogia da rocha sedimentar que originou os solos, pode variar consideravelmente, mesmo a pequenas distâncias.

Outro aspecto relevante acerca dos solos é que a evolução dos mesmos nem sempre se dá a uma taxa constante, ocorrendo em geral, entre o rompimento de uma condição de equilíbrio até o alcance de um novo estádio de equilíbrio, períodos ou ciclos de transformações de intensidade e duração variáveis, que concorrem para uma diminuição na complexidade mineralógica à medida que tais ciclos se sucedem.

Trabalhando com alguns Latossolos e Podzólicos (Argissolos) ocorrentes no Rio Grande do Sul, Kämpf & Klamt (1978) investigaram sobre os processos que, em conjunto, resultariam na formação dos mesmos em regiões tropicais e subtropicais úmidas (Figura 09), e verificaram, entre outras coisas, que a evolução de tais solos tem sido policíclica, e neles a provável seqüência de intemperismo dos minerais seria assim representada:





Investigando sobre o assunto em questão, Lepsch & Buol (1977), Perez Filho *et al.* (1980) verificaram que, à medida que o solo vai se desenvolvendo, diminui a variabilidade dos seus atributos em geral, conforme tem sido observado por um grande número de outros autores.

Estudando quantitativamente o intemperismo e os efeitos do mesmo sobre a geoquímica e a fertilidade do solo, Kronberg & Nesbitt (1981), embora reconhecendo a complexidade inerente ao tema, concluíram que algumas generalizações acerca da química e mineralogia em várias regiões do globo seriam possíveis. À medida que prossegue e acentua-se o intemperismo, decrescem o número de espécies minerais e os teores de alguns íons como Ca, Mg, K e Na; o meio tende a tornar-se quimicamente menos complexo, acumulando-se residualmente, os óxidos de Fe e Al, entre outros. Tais generalizações poderiam ser esquematicamente representadas conforme a seqüência apresentada abaixo:

Rochas

Yintemperismo incipiente

minerais primários, complexo de minerais secundários, quartzo **Vintemperismo médio** complexo de minerais secundários, quartzo, óxidos de ferro **Vintemperismo avançado** caulinita, quartzo, óxidos de ferro **Vintemperismo extremo** óxidos de alumínio

Quanto às relações entre os solos e os metais traços, supõe-se que, da mesma forma que os minerais primários e os minerais secundários possam se alterar em função do grau de intemperismo do regolito (tanto entre os horizontes de um mesmo solo, quanto entre solos em diferentes estágios de desenvolvimento e sob diferentes condições ambientes), a dinâmica dos metais traços também possa variar no ambiente em função do grau do mesmo intemperismo.

2.2 - Metais Traços no Saprólito e no Solo

Os metais traços ocorrem naturalmente em proporções variáveis e decrescentes na composição das rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, respectivamente, que constituem a fonte primária destes elementos.

Em geral, dentre os estudos de proveniência e balanço de perdas e ganhos dos elementos químicos, são mais numerosos aqueles envolvendo as rochas ígneas, por serem consideradas o ponto de partida quanto à ciclagem dos elementos em ambientes naturais. Concordantemente com tal assertiva, Phillips *et al.* (1998) consideram que são ainda poucos os dados experimentais obtidos a partir de rochas sedimentares.

É consenso entre os autores que o teor de um grande número de elementos químicos, originalmente contidos nas rochas e/ou nos sedimentos, diminui a cada ciclo de intemperismo (Krauskopf, 1972; Kronberg & Nesbitt, 1981; Cullers, 1994). Estudando os efeitos dos fatores

que influenciam a distribuição dos metais traços pesados em solos aluviais, Jakovljevic *et al.* (1997) verificaram um declínio nos teores dos referidos elementos, em conseqüência do intemperismo e dos processos de mobilização, por longo período de tempo, sob condições ácidas. Conforme esses autores, os ciclos sucessivos de intemperismo levam à homogeneização do material mineral. Minerais de argila reciclados tendem a ser empobrecidos em muitos elementos químicos, especialmente naqueles sujeitos a uma remoção mais acentuada, quando submetidos a processos tais como intemperismo, erosão e lixiviação.

Na Tabela 01, encontram-se os teores de alguns metais traços, contidos em uma rocha metamórfica (xisto) e em duas rochas sedimentares (carbonato e arenito). Verifica-se que os teores de todos os elementos são maiores no xisto e menores nas outras duas rochas, o que ratifica o referido consenso antes mencionado.

	Tipos de Rochas Distintas				
Elemento	Xisto	Carbonato	Arenito		
V	130	20	20		
Cr	90	11	35		
Mn	850	110	15		
Со	19	0,1	0,3		
Ni	68	20	2,0		
Cu	45	4,0	10		
Zn	95	20	16		
As	13	1,0	1,0		
Мо	2,6	0,4	0,2		
Pb	20	9,0	7,0		

Tabela 01- Teores de alguns metais traços expressos em ppm, em um xisto, um carbonato e um arenito. Extraído com adaptação de Krauskopf (1972).

Na Tabela 02, entretanto, encontram-se os teores de 05 metais traços e mais o boro, contidos em três rochas sedimentares distintas e no solo (Malavolta, 1976), em que a tendência mostrada na Tabela 01, acima, não se verificou, indicando o quanto se eleva o grau de complexidade quando se trabalha com material geológico ou pedológico de natureza sedimentar.

Tabela 02 - Teores de alguns metais traços (em ppm), em três tipos distintos de rochas sedimentares e no solo. Extraído de Malavolta (1976).

Rochas Sedimentares								
Elemento	Calcário	Folhelho	Arenito	Solos				
Fe	3800	47000	9800	10000-100000				
Mn	1100	850	10-100	20-3000				
Cu	04	45	30	10-80				
Zn	20	95	16	10-300				
Мо	0,4	2,6	0,2	0,2-10				
В	20	100	35	7-80				

Encontram-se na Tabela 03 os teores limites admissíveis para a concentração de alguns metais traços no solo, em países da Europa.

Paísas	Elementos							
1 01585	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	
EU Directive 86/27/8. ¹	1-3	-	50-140	1-1,5	30-75	50-300	150-300	
França. ²	2	150	100	1	50	100	300	
Alemaha. ²	1,5	133	60	1	50	100	200	
Itália. ²	1,5	-	100	1	75	100	300	
Holanda ²	0,8	100	36	0,3	35	85	140	
Suécia. ²	0,4	60	40	0,3	30	40	100-150	

Tabela 03 - Valores limites da concentração de metais traços (mg/kg) em solos de países europeus. Extraído de Silva *et al.* (2006).

Entretanto, por se desenvolverem a partir da consolidação de sedimentos em zonas rebaixadas para onde afluem naturalmente os íons liberados pelo mesmo intemperismo, as rochas sedimentares poderiam, ao menos em tese, também se constituir em importante fonte de metais traços para os solos derivados e para o meio ambiente em geral.

Segundo Krauskopf (1972), a maioria dos elementos secundários apresenta acentuada preferência pelos sedimentos finamente granulados, o que se deve, em parte, às substituições iônicas de alguns elementos em diversos minerais. A adsorção é o principal mecanismo que leva ao enriquecimento dos referidos elementos em argilas e xistos.

Outros processos também influenciam a distribuição dos elementos químicos em ambientes sedimentares, embora o mesmo autor, antes mencionado, reconheça que a separação de elementos raros por precipitação direta de compostos insolúveis seja incomum e, como exemplo, sugere os casos da fosforita, carbonato de Mn e depósitos de evaporitos contendo minerais de boro, nitrogênio e iodo. A precipitação de "elementos raros" é mais comum após a oxidação ou redução. O Mn é o mais importante elemento secundário precipitado em ambientes sedimentares como resultado da oxidação. Conforme Angelidis & Grimanis (1989), os metais traços se acumulam em diversas fases geoquímicas do sedimento por meio de adsorção, co-precipitação e complexação.

Sedimentos lacustres são o principal repositório de elementos traços provenientes de fontes naturais e antropogênicas (Young & Harvey, 1992). Lagos e sedimentos são importantes depósitos para elementos traços provenientes da atmosfera e também servem como registro da história de deposição dos referidos materiais em ambientes naturais (De La Torre & Tessier, 2002).

Entre os elementos em questão, alguns são ligados à nutrição de plantas (Cu, Mn, Zn, Co, etc.), porquanto são também chamados de micronutrientes. Importa ressaltar, entretanto, que dependendo dos teores segundo os quais ocorram no ambiente, e das condições físico-químicas deste, tais elementos podem passar de micronutrientes à condição de elementos tóxicos aos seres humanos, às plantas e aos animais, como potentes agentes contaminantes do substrato solo, da água e também do ar.

Encontram-se na Tabela 04, alguns elementos químicos, listados segundo a forma mais tóxica de cada um, e os respectivos graus de toxicidade para as plantas e animais, obtidos com adaptação de McBride (1984), *apud* Meurer (2000). Cabe acrescentar que a toxicidade dos elementos químicos depende, entre outras coisas, da concentração e da forma segundo a qual cada um deles venha a ocorrer no ambiente, e da tolerância de cada organismo vivo (planta ou animal).

Forma Mais Tóxico Toxicidade Para *Fitotoxicidade* do Elemento os Mamíferos Alta Ag Alta Cd^{2+} Média-Alta Alta $\overline{Co^{2+}}$ Média-Alta Média $\operatorname{CrO_4}^2$ Média-Alta Alta Cu²⁺ Média-Alta Média Hg^{2+} Alta Alta MoO₄²⁻ Média Média Ni²⁺ Média-Alta Média Pb^{2+} Média Alta Zn^{2+} Baixa-Média Baixa-Média

Tabela 04 - Toxicidade de alguns metais traços importantes para as plantas e animais. Extraído com adaptação de MacBride (1984), por Meurer (2000).

Em geral, os metais traços ocorrem nos solos, em quantidades pouco expressivas, mas apesar disso desempenham em sistemas naturais papéis dos mais importantes, e influenciam diversas atividades humanas. Aqueles considerados bioessenciais atuam principalmente como co-fatores ou ativadores enzimáticos (Malavolta, 1976; Silva *et al.*, 2000; Brantley & Liermann, 2002). Relatos sobre problemas de saúde humana, nutrição de plantas e animais, associados aos metais traços, têm sido freqüentes em literatura conforme se encontram em Horowitz & Dantas, 1976, Horowitz, 1978, e Brantley & Liermann, 2002.

Os metais traços também têm sido úteis em estudos pedológicos e em prospecão geoquímica. Horowitz (1978), investigando sobre a dinâmica do Mo em solos da zona da mata litorânea de Pernambuco, considerou que os baixos teores no solo refletem o baixo teor do elemento no material de origem. Katial & Sharma (1991), verificaram na Índia que, em camadas de argilitos contendo teores comparáveis de Mn, havia muito mais Fe e Cu, enquanto o arenito apresentou-se usualmente pobre em todos os metais traços, e o granito mostrou um conteúdo de metais traços próximo daqueles apresentados pelo gnaisse.

Jing-Sheng *et al.* (1993) avaliaram as tendências geográficas dos metais traços em solos chineses derivados de basalto, granito, siltito, e identificaram nesta ordem a seqüência decrescente dos teores, que variaram conforme a localização geográfica, as quais foram seme-lhantes às variações nos teores dos óxidos de Fe no solo. Também Hindel *et al.* (1996) ve-

rificaram, por meio dos metais traços, que a variabilidade espacial inerente ao substrato geológico em uma área estudada reflete-se na concentração dos referidos elementos em associações com sedimentos mais antigos.

Swennen & Van der Sluys (1998), entretanto, advertem que os teores de metais traços no ambiente só correspondem às concentrações no material de origem, em locais onde ainda não houve adição significativa dos elementos a partir de fontes antropogênicas.

Oliveira *et al.* (1999) estudaram, no Triângulo Mineiro, os metais traços como elementos capazes de elucidar problemas relativos à filiação entre solo e material de origem, e concluíram que de fato alguns metais traços, tais como Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, são indicativos do material de origem dos solos associados, e podem ser usados também na separação e delimitação da área de influência de cada material de origem considerado.

Processos pedogenéticos constituem outro fator que influencia a redistribuição dos metais traços em ambientes naturais. Em caso de material de natureza sedimentar há que considerar inclusive a distância da fonte à zona de deposição. Cullers (1994) verificou entre outras coisas que, com o aumento da distância supramencionada, a fração argila mobilizada durante os ciclos de intemperismo e erosão tornou-se mais pobre nos elementos que continha originalmente.

Palumbo *et al.* (2000) também constataram alterações pedogenéticas mais evidentes em alfisois, molisois e andisois, respectivamente, sendo a influência sobre o conteúdo de metais traços, do material de origem para os solos, decrescente no mesmo sentido.

2.3 - Principais Fatores Que Influenciam as Relações Metais Traços x Solo

Uma vez liberados a partir da rocha matriz, os metais traços têm o seu comportamento no ambiente influenciado por diversos fatores. São fatores inerentes ao elemento químico, ao meio ambiente solo e às interações elemento x solo.

Os metais traços podem ser removidos do solo ou inativados por meio da precipitação, adsorção ou complexação (Krauskopf, 1972; Farquhar *et al.*, 1997; Meurer, 2000). Os microrganismos do solo podem promover reações químicas envolvendo metais, que implicam alterá-los de formas altamente tóxicas para formas menos tóxicas ou atóxicas.

Na prática são muitos os fatores que influenciam a dinâmica dos metais traços no ambiente solo. Apresenta-se, a seguir, uma breve abordagem sobre os principais fatores que influenciam a referida dinâmica dos metais traços.

2.3.1- Reação do Solo e Condições de Oxirredução

O pH e o Eh do solo são fatores muito importantes, pois definem por si mesmos, as condições do meio, o cenário, no qual tudo o mais acontece. A modificação do pH influencia os grupos funcionais na superfície dos componentes mineral e/ou orgânico, cujas cargas são

passíveis de tal influência. Se o pH do solo for menor do que o PCZ, se manifestam as cargas positivas e, portanto, a retenção de ânions; se o pH for maior que o PCZ, irão se manifestar as cargas negativas e, portanto, a retenção de cátions (Meurer, 2000). Entretanto, McBride (1978) verificou, quanto à adsorção de metais traços a alguns óxidos, que o PCZ não é um indicador confiável do pH em que a adsorção seria significativa.

São numerosas as referências quanto aos efeitos do pH sobre os metais traços. Davis *et al.* (1991) verificaram em laboratório que em pH = 6,5, aproximadamente 50 % do Mn em solução foi adsorvido, tendo sido alcançada a adsorção máxima quando o pH foi maior do que 6,8. No campo, verificou-se um incremento nos teores de Zn, com o aumento do pH, sendo máxima a adsorção nas arestas da ferridrita, em pHs que variaram entre 6 e 7. Young & Harvey (1992), entretanto, não verificaram nenhuma influência do pH quanto à adsorção de Cu²⁺ em sedimentos superficiais. Berthelsen & Steinnes (1995) observaram elevada correlação negativa entre conteúdo de Zn e pH no horizonte de solos sob florestas. Camobreco *et al.* (1996) verificaram que em pHs baixos os metais competem com íons H⁺ pelos sítios de coordenação nos grupos funcionais.

Forte influência do pH, associado aos ácidos fúlvicos, foi observada por Christl *et al.* (2001), quanto à sorção de Cu^{2+} por um centrifugado sólido. Em pH abaixo de 6, a sorção do Cu^{2+} aumentou mais de 40 % quando comparado com a hematita pura. Em pHs acima de 6, a presença de ácidos fúlvicos resultou em uma diminuição na sorção do Cu^{2+} devido aos complexos organometálicos dissolvidos.

São também numerosas as referências quanto aos efeitos das condições de oxirredução dos meios sobre a sorção dos metais traços, a mobilidade e a toxicidade, expressos por meio do Eh. Huettel *et al.* (1998) concluíram que, devido às especificidades quanto às condições de redução, o Mn só é encontrado em meios onde as concentrações de oxigênio se aproximam de zero, considerando-se que o O_2 é o oxidante primário do Mn. Sob condições de baixo Eh e pH, o Mn⁴⁺ é reduzido a Mn²⁺ e este pode então ser encontrado livre em solução ou organicamente complexado pelo Fe. Há indícios de que bactérias do solo possam, em certas condições, catalizar a reação química de oxidação do Mn.

A redução biológica dos minerais de argila desempenha um importante papel na geoquímica do solo, afetando processos tais como ciclagem de nutrientes e contaminantes orgânicos do ambiente. Cooper *et al.* (2002) obtiveram indícios de que a redução microbiana da goetita e do HFO aumentam a proporção de Zn insolúvel em HCl, enquanto a redução microbiana do Fe³⁺ em sedimentos naturais não tem nenhum efeito sobre o Zn insolúvel em HCl.

2.3.2 - Especiação da Solução do Solo

Os elementos químicos, em geral, ocorrem em solução sob a forma de uma ou mais espécie iônica. As diferentes espécies íônicas, e as respectivas quantidades, são importantes,

pois cada uma delas influencia, à sua maneira, as relações do elemento com a própria solução do solo e com o meio ambiente (Meurer, 2000).

Além daqueles na Tabela 04, apresentam-se a seguir alguns elementos químicos em suas formas mais comuns, segundo as quais ocorrem no ambiente: Alumínio, Al - Al³⁺, AlOH²⁺, Al(OH)₂^{*}, Al(OH)₃, Al(OH)⁺, AlSO₄⁺, AlH₂PO₄²⁺; Ferro, Fe - Fe³⁺, Fe²⁺; Molibidênio, Mo - Mo, HMoO₄⁻, MoO₂⁺, MoO₂⁴⁻, MoO²⁺; Cromo, Cr - Cr⁶⁺, Cr³⁺, Cr(OH) ²⁺, Cr(OH)₃, Cr(OH)₄⁻, CrO₄, CrO₇; Selênio, Se - SeO₃²⁻, SeO₄²⁻, etc. (Lindsay, 1979; McBride, 1984; Van Raij, 1987; Cifuentes *et al.*, 1996). Na Tabela 05, abaixo, encontram-se alguns metais traços acompanhados por considerações sobre como interagem com o solo e a respectiva mobilidade de cada um deles.

Estudando alguns solos da zona da mata litorânea de Pernambuco, Horowitz (1978) concluiu que a geoquímica do Mo em tais solos depende principalmente do aníon $HMoO^4$ e,

Elemento	Considerações	Mobilidade
As ³⁺	O óxianion é adsorvido mais fracamente do que o arsenato em óxidos metálicos e somente em pH elevado	Média
As ⁵⁺	O óxianion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos: forma precipitados relativamente insolúveis com o Fé	Baixa
Cd ²⁺	O cátion é adsorvido moderadamente em óxidos metálicos e argila; forma precipitados insolúveis com carbonatos e sulfitos	Média Baixa
Cr ³⁺	O cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argila; forma óxidos insolúveis que precipitam	Baixa
Cr ⁶⁺	O óxianion é adsorvido moderadamente em óxidos metálicos em pH baixo; é fracamente adsorvido em pH elevado	Média Alta
Cu ²⁺	Os cátions são adsorvidos fortemente ao húmus	Baixa
Pb ²⁺	Os óxidos metálicos e argila	Média
Ni ²⁺	Formam óxidos metálicos e sulfitos insolúveis; formam complexos solúveis em pH elevado	Média
Hg ²⁺	O cátion é adsorvido moderadamente em óxidos metálicos e argila	Baixa
	em pH elevado; na forma de hidróxidos tem alta solubilidade; forma compostos orgânicos voláteis	Média
Se ⁴⁺	O óxianion adsorve fracamente em óxidos metálicos	Alta
Se ⁶⁺	O óxianion adsorve fortemente em óxidos metálicos; forma precipitado insolúvel com o Fé	Baixa
Zn^{2+}	O cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argila; forma	Baixa
	sulfitos insolúveis; em meio ácido é adsorvido fracamente; em meio básico forma complexos solúveis	Alta

Tabela 05 - Considerações sobre adsorção, complexos formados e mobilidade relativa de alguns íons no ambiente solo. Adaptado de Haynes & Traina (1998), por Meurer (2000).

em menor proporção, do cátion MoO²⁺, sendo o predomínio de cada um deles dependente do potencial de oxirredução no horizonte onde ocorrem.

Quanto às relações entre atividade/disponibilidade e toxicidade relativas às diferentes espécies iônicas, Xiang *et al.* (1995) concluíram que a passagem das formas iônicas de Zn, mais ativas e disponíveis, para as formas mais estáveis e menos disponíveis, se constitui em um importante mecanismo de controle da disponibilidade e toxicidade do Zn para as plantas.

Os casos do Fe e do Cr são emblemáticos. O primeiro elemento, no estado trivalente, é praticamente imóvel e inócuo ao meio ambiente; no estado divalente, entretanto, é móvel e pode atingir teores que o tornam tóxico ao meio ambiente. O Cr, no estado hexavalente, é móvel e excepcionalmente tóxico ao meio; no estado trivalente, entretanto, é praticamente imovel e não tóxico ao meio ambiente (Fendorf, 1995). Segundo este autor a redução do Cr^{6+} a Cr^{3+} pelo Fe²⁺ pode ser expressa por meio da seguinte reação:

 $Cr^{6+}(aq) + 3 Fe^{2+}(aq) \Rightarrow \Rightarrow Cr^{3+}(aq) + 3 Fe^{3+}(aq)$

A reação acima, de redução do Cr, é dependente do pH, sendo a mesma fortemente favorecida em meio ácido cujo pH é igual a 3.

Em condições naturais, os óxidos de Mn têm se mostrado capazes de promover a oxidação natural do Cr^{3+} a Cr^{6+} , sendo a reação a seguinte:

$$\operatorname{Cr}(\operatorname{OH})_2^+ + 1,5 \operatorname{MnO}_2 \implies \implies \operatorname{HCrO}_4^- + 1,5 \operatorname{Mn}_2^-$$

Baseados em contribuições de diversos autores, Cifuentes *et al.* (1996) apresentaram as formas mais comuns e as respectivas faixas de pH e Eh do meio, segundo as quais tais formas ocorrem no ambiente solo.

2.3.3 - Complexação de Superfície em Partículas Minerais e Orgânicas

Os grupos funcionais na superfície dos minerais do solo e da matéria orgânica reagem com os íons e/ou moléculas na solução, podendo formar com esses, complexos de esfera (CE) externa e/ou complexos de esfera (CE) interna.

Quando uma molécula d'água impõe-se entre o grupo funcional e o íon ou molécula, forma-se um CE externa. Neste caso, não ocorre ligação de coordenação, o que diminui a energia da interação; há apenas uma atração eletrostática entre os íons e a superfície contendo cargas opostas, que assim se ligam fracamente (Meurer, 2000).

Os cátions e/ou anions adsorvidos na forma de CE externa são trocáveis, pois podem ser deslocados dos sítios de troca por outros elementos na solução do solo. Os CE externa são, geralmente, menos estáveis do que os CE interna. Huerta-Dias *et al.* (1998) investigaram sobre a geoquímica de metais traços associados a enxofre reduzido em sedimentos, e verificaram que o Co, Ni e Zn não formam complexos fortes. São exemplos de metais que, nas condições estudadas, provavelmente, formaram complexos de esfera externa.

Na formação de um CE interna, o íon perde a sua água de hidratação e liga-se diretamente ao grupo funcional, entre os quais se estabelecem ligações iônicas ou co-valentes, excepcionalmente fortes (Meurer, 2000). Segundo Fendorf (1995), há evidências de que os mecanismos de retenção do Cr^{6^+} incluam a formação de complexos de esfera interna entre o metal traço e a superfície dos óxidos de Fe e Al.

Estudando as interações entre cátions metálicos e minerais em meio aquoso, Farquhar *et al.* (1997) verificaram a ocorrência de três mecanismos de retenção, quais sejam: CE externa, CE interna e troca iônica, sendo que os dois últimos quase sempre ocorreram combinados entre si; Pb não forma CE externa na superfície dos minerais, Cd forma somente CE externa com pertita e muscovita e Cu perde parte da sua esfera de hidratação ligando-se diretamente à superfície da muscovita.

Conforme Ma & Uren (1998), alterações inerentes ao Cd adicionado ao solo podem ser atribuídas à formação de CE interna via desidratação parcial ou total da superfície da espécie mineral. Rietra *et al.* (1999) estudaram as relações entre estrutura molecular e adsorção de íons a minerais contendo cargas variáveis, e verificaram que cromato, molibdato e tungstato formam com a superfície adsorvente CE interna. Em um estudo sobre as interações entre o Cu, ácidos fúlvicos e a superfície da hematita, Christl & Kretzschmar (2001) verificaram que o Cu foi adsorvido principalmente por meio de CE interna à superfície da hematita.

Independente da natureza do complexo formado, o fato é que a complexação exerce grande influência sobre a dinâmica dos metais traços no ambiente.

Hirner *et al.* (1990) verificaram a formação de complexos organometálicos, como reflexo de deposições em ambientes marinhos e transformações diagenéticas recentes e antigas, influenciando a dinâmica de metais traços no ambiente. Cu poderia simultaneamente formar sulfetos e complexos organometálicos levando à perfeita correlação entre a concentração de metais, S e matéria orgânica. Segundo Camobreco *et al.* (1996), a matéria orgânica forma complexos com os metais por meio de reações de troca iônica e quimiossorção, sendo os metais ligados aos grupos funcionais carbonil e metoxil. Quando dois ou mais grupos funcionais se ligam a um íon metálico, 5 ou 6 membros de quelação se ligam em torno do metal, muito fortemente, o que define a sua solubilidade em água, podendo se tornar solúvel, pouco solúvel ou insolúvel. A estabilidade e a solubilidade influenciam a mobilidade do elemento no ambiente solo.

Teutsch *et al.* (1999) estudaram a influência da precipitação sobre a concentração de metais no ambiente solo e verificaram que Pb foi adsorvido e co-precipitado com óxidos e oxihidróxidos de Fe; Zn apresentou-se associado aos óxidos e oxihidróxidos de Mn e matéria orgânica, enquanto Cu foi, mais provavelmente, complexado pela matéria orgânica.

Assim sendo, os íons envolvidos têm a sua mobilidade acentuadamente influenciada, dependendo do tipo de complexo formado.

2.3.4 - Adsorção Específica ou Quimiossorção

a) Quimiossorção de Cátions Metálicos Pelos Óxidos

Os óxidos e hidróxidos de Fe, Al, Mn e, mesmo em menor extensão, os minerais silicatados em suas faces laterais, apresentam grupos funcionais capazes de adsorver quimicamente os cátions metálicos por meio de CE interna.

Estudando as relações entre metais traços e componentes coloidais do solo, McBride (1978) verificou que precipitados de alumina com elevada superfície específica adsorveram Cu^{2+} em pHs baixos, mas foram inábeis para reter Mn^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} , sugerindo que o Cu^{2+} forma ligações com os átomos de oxigênio da superfície, por dissociação de prótons dos grupos hidroxílicos. Segundo este autor, os resultados obtidos indicam que os sítios de adsorção e co-precipitação do Cu^{2+} na alumina são similares, sugerindo que a adsorção de metais capazes de ocupar as posições octaedrais na estrutura envolve alguns mecanismos como substituição de metais dentro da estrutura durante a co-precipitação.

O Al é considerado virtualmente imóvel no solo, durante o intemperismo (Cullers *et al.*, 1997). Logo, os metais traços que formam compostos com o Al têm a sua mobilidade severamente restringida. Segundo McBride (1981) e Duker *et al.* (1995), citados por Teutsch *et al.* (1999), o Al na forma de óxidos e oxi-hidróxidos está entre os principais adsorventes de metais pesados no solo.

Os óxidos em geral exercem papel fundamental na adsorção dos metais traços. Davis *et al.* (1991) verificaram que Mn foi encontrado associado aos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn. Segundo Hindel *et al.* (1996), os elevados teores de metais traços na superfície das partículas (sedimentos) deveram-se a uma combinação de vários fatores entre os quais citam-se a adsorção e co-precipitação por meio de óxidos e hidróxidos de Fe.

Farquhar *et al.* (1997) argumentam que os filossilicatos possuem em sua superfície três grupos distintos de hidróxidos associados às ligações rompidas ao longo da face do cristal: aluminol, silanol e grupos ácidos de Lewis. A sorção pode ocorrer nas arestas hidroxílicas ou em sítios de troca. Estes autores verificaram que a biotita proporcionou a superfície mineral mais reativa, em o que foi seguida pela muscovita, e depois, pertita. Ma & Uren (1998) encontraram Cu e Pb na fração residual, composta principalmente por óxidos de Fe e minerais de argila altamente cristalinos. Os metais Cu, Pb e Cd, adicionados recentemente ao solo, foram encontrados principalmente na superfície de partículas reativas e como formas altamente estáveis. Verificou-se também que há uma afinidade particularmente elevada entre o Pb e os óxidos de Mn. Hooda & Alloway (1998) verificaram, entretanto, que o conteúdo de óxidos de Fe livre e óxidos e hidróxidos de Mn facilmente reduzíveis (HMnO) não tiveram nenhuma influência na adsorção de Cd e Pb nos solos, exceto HMnO quanto à adsorção de Cd. Quanto à participação dos minerais de argila, Kotska *et al.* (1999) argumentam que aqueles esmectíticos têm elevada superfície específica, o que lhes propicia adsorver um grande número de moléculas orgânicas e inorgânicas tais como nutrientes catiônicos e contaminantes do solo e sedimentos. Por sua vez, Palumbo *et al.* (2000) verificaram que o enriquecimento em metais traços nos solos está associado com a abundante formação dos óxidos de Fe e de Mn, e com a acumulação na fração argila.

Além dos aspectos inerentes à partícula coloidal (mineral ou orgânica), aqueles relativos ao elemento químico também exercem grande influência quanto às relações que se estabelecem entre as partes envolvidas. A eletronegatividade é um fator importante para definir qual cátion será quimiossorvido preferencialmente. Quanto mais eletronegativo o metal, mais forte é a ligação de coordenação (caráter co-valente) com os átomos de O₂ do grupo funcional de superfície. Para os cátions divalentes, a ordem de preferência baseada na eletronegatividade é a seguinte: Cu > Ni > Co > Pb > Cd > Ca > Zn > Zr > Sr (Meurer, 2000).

Outro aspecto importante diz respeito à razão *carga elétrica/raio iônico;* quanto maior a referida razão, mais forte é a ligação formada pelo metal envolvido. Assim sendo, baseado na eletronegatividade de cada elemento, metais trivalentes como o Cr^{3+} e Fe³⁺ são quimiossorvidos preferencialmente. McBride (1978) acredita que os cátions trivalentes com pequenos raios íônicos se precipitam rapidamente com Al³⁺, sob a forma de hidróxido de Alumínio.

b) Quimiossorção de Metais Pela Matéria Orgânica no Solo

A matéria orgânica do solo é a principal fonte de cargas elétricas negativas para o processo de troca de cátions via CE externa, e em solos onde predominam argilominerais do tipo 1:1, ela apresenta elevada afinidade por aqueles de natureza metálica, formando com eles CE interna. Nesses complexos, são formadas fortes ligações co-valentes e iônicas, o que é conhecido como complexação de metais pela matéria orgânica (Meurer, 2000).

A adsorção específica ou quimiossorção de cátions pode ser genericamente representada pela equação abaixo:

$$(FeOH)^{-1/2} + M(H_2O)_6^{n+} \Rightarrow \Rightarrow F(Fe-O-M(H_2O)_5)^{(n-3/2)+} + H_3O^{+}$$

óxido cátion hidratado cátion adsorvido

A ordem de afinidade dos metais pela matéria orgânica em pH = 5 é, de acordo com McBride (1994), *apud* Meurer (2000), a seguinte: Cu > Ni > Pb > Co > Ca > Zn > Mn > Mg.

Os metais listados no início da ordem tendem a formar CE interna com os grupos funcionais, por coordenação direta. Os metais listados por último tendem a manter a camada de hidratação e formar CE externa, tornando-se trocáveis.

São numerosos em literatura sobre este assunto ora tratado, os registros quanto à adsorção ou quimiossorção de metais traços pela matéria orgânica. Katial & Sharma (1991) observaram que o Zn diminuiu com a elevação do pH e com o declínio dos conteúdos de MO e de argila; Mn e Fe apresentaram comportamento similar àquele apresentado pelo Zn, não havendo, entretanto, influência do teor de argila. O teor de Cu, por sua vez, aumentou com a elevação dos teores de MO, argila e o conteúdo de Cu total. Também Niskavaara *et al.* (1996) verificaram que o Cu é retido mais fortemente pela MO do que por outros componentes do solo.

Por sua vez, Hooda & Alloway (1998) investigaram a sorção de Cd em ambientes selecionados de solos ingleses e indianos e observaram que os solos com pH e CTC mais elevados e maior conteúdo de matéria orgânica, CaCO₃ e argila adsorvem mais fortemente e em maior quantidade Cd e Pb do que os solos mais arenosos que apresentam pH e CTC mais baixos e menor conteúdo de matéria orgânica, CaCO₃ e argila.

c) Quimiossorção de Anions

Assim como na quimiossorção de cátions, os minerais que ocorrem nos solos apresentam grupos funcionais OH⁻ de superfície (aluminossilicatos não-cristalinos, óxidos e hidróxidos de Fe, Al, Mn e as bordas dos argilominerais silicatados), que podem adsorver especificamente anions que ocorrem na forma de CE interna.

A adsorção específica ou quimiossorção de ânions pode ser genericamente representada pela equação abaixo:

S-OH + $A^{n-}_{\cdot} \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow S-A^{(n-1)} + OH^{-}$

sendo que S-OH é um grupo reativo e A^{n-} é um anion da solução do solo. Essa reação é denominada de troca de ligantes, pois o anion desloca o grupo OH⁻ ou a H₂O da superfície dos minerais (Meurer, 2000).

De acordo com Dhillon & Dhillon (1999), os anions são adsorvidos pelos minerais de argila por substituição de grupos OH⁻, e a caulinita apresenta a mais 4 grupos OH⁻ por unidade cristalina do que a montmorilonita.

Este é um mecanismo de imobilização dos metais traços, particularmente importante para grande parte dos solos brasileiros, que são profundamente intemperizados e com tendência a tornar-se eletropositivos em seu complexo de troca (Embrapa, 1999).

2.4 - Distribuição dos Metais Traços no Solo

Os metais traços normalmente ocorrem em maiores proporções nos horizontes superficiais do solo, diminuindo os teores com o aumento da profundidade. Apesar de ser este padrão de distribuição muito comum, está longe de ser o único, pois muitos fatores o influenciam. Além de todos os fatores já mencionados, um outro aspecto importante a ser considerado diz respeito às origem dos metais traços: se litogênicos ou antropogênicos.

Os metais litogênicos são mais estreitamente relacionados com a rocha matriz e, quando no solo, ligam-se aos componentes mais estáveis deste, enquanto aqueles provenientes de fontes antropogênicas se associam aos componentes menos estáveis e/ou se ligam ao solo mais fracamente. Spósito (1982) verificou que os metais traços de origem antropogênica geralmente são adsorvidos à superfície das partículas por meio de CE externa e de CE interna, e tendem muito lentamente a se transformar em formas altamente estáveis com o tempo. Karczewska (1996) verificou que os metais traços de origem litogênica ocorreram no solo ligados às frações mais estáveis (óxidos de Fe e silicatos), enquanto aqueles de origem antropogênica (Cu, Pb) ocorreram em proporções consideravelmente maiores nas frações moveis e trocáveis. Wilcke & Kaupenjohann (1998) verificaram que os metais litogênicos ocorreram na superfície dos peds em menor concentração do que os metais provenientes de fontes antropogênicas; estes, por sua vez, apresentaram-se também adsorvidos muito mais fracamente do que aqueles litogênicos.

Li *et al.* (2000) estudaram a distribuição dos metais traços em perfis de sedimentos em ambiente estuarino na China e verificaram que metais litogênicos tais como Fe, Cu, Co e Ni ocorreram em teores similares àqueles na rocha, estando o Mn e Al associados ao Fe. Teutsch *et al.* (2001) estudaram a distribuição do Pb natural e Pb antropogênico em solos do Mediter-râneo e concluíram que o Pb natural é predominantemente "hospedado" nas frações mais estáveis dos solos (aproximadamente 60 % nos aluminossilicatos e 30 % nos óxidos de Fe), enquanto o Pb de fontes antropogênicas é associado principalmente (\pm 70-80 %) aos carbonatos e aos óxidos de Fe, e pequena parte à matéria orgânica.

As mais importantes fontes antropogênicas de metais traços para os solos incluem fertilizantes comerciais, corretivos da acidez, agroquímicos em geral, biossólidos, condicionadores do solo, água de irrigação, deposições atmosféricas, emissões industriais e urbanas (Hirner *et al.*, 1990; De La Torre & Tessier, 2002).

Quanto à distribuição dos metais traços, em si, Horowitz & Dantas (1976) verificaram que o Zn concentrou-se no horizonte superficial, sendo retido principalmente a matéria orgânica. Ao longo do perfil, o teor de Zn é controlado pela argila, a qual uma parte do metal é retida fortemente, incorporada provavelmente à própria rede cristalina dos minerais. Horowitz (1978) verificou para o Mo uma distribuição semelhante à do Zn, porquanto a explicação foi a mesma apresentada para a distribuição deste elemento. Nos horizontes subsuperficiais, a adsorção por compostos de Al foi o principal mecanismo de retenção do Mo, enquanto a adsorção por argilominerais e pelos óxidos e hidróxidos de Fe apresentou importância secundária.

Estudando a poluição por As, Cr e Cu em dois solos da Dinamarca, Lund & Fobian (1991) observaram que os três elementos são retidos, principalmente, nos horizontes superfi-

ciais onde é elevado o conteúdo de carbono orgânico. Nos horizontes B e C, entretanto, As e Cu são associados aos óxidos de Fe, Al e Mn.

Li & Shuman (1996) estudaram o movimento de metais traços em perfis de solos contaminados, e observaram que todos os metais se concentraram na superfície e diminuíram com o aumento da profundidade. Abaixo do horizonte superficial, Zn apresentou-se ligado principalmente aos óxidos de Fe, e de Pb, à matéria orgânica e aos minerais de argila.

Variações nos teores dos metais traços em função da profundidade foram observadas por outros autores e explicadas de formas diferentes. Kleber *et al.* (1998) verificaram que os teores de metais traços diminuíram com o aumento da profundidade, e o fizeram irregularmente, devido à variabilidade vertical das camadas do material. Swennen & Van der Sluys (1998) creditaram ao efeito de poluição o aumento observado nas concentrações absolutas de Zn, Pb e Cu da base do perfil para a superfície. Também Li *et al.* (2000) verificaram que as maiores quantidades de Zn, Pb, Cu e Ni, na superfície, diminuíram com o aumento da profundidade até os 35 cm, a partir de onde permaneceram constantes até a base do perfil. A matriz de correlação testada mostrou que Ni, Cu e Co são fortemente controlados pelos teores de matéria orgânica e de argila.

3 - Metodologia

3.1 - Descrição Morfológica, Amostragem dos Solos e Respectivos Saprólitos

Usando-se como referência cartográfica aquela mencionada no item 1.2.6, página 11, percorreu-se o campo à procura dos locais de ocorrência dos Argissolos, estando os mesmos associados principalmente às superfícies geomórficas mais recentes.

Os perfis 01, 02, 03, 04 e 05 encontram-se em pontos distintos na paisagem não constituindo topossequência, e foram escolhidos por serem representativos das formações geológicas Itararé, Irati e Corumbataí e por se encontrarem mais preservados ou menos alterados pelas influências antrópicas. Os referidos perfis foram então descritos morfologicamente e deles coletadas amostras de acordo com Lemos & Santos (1996).

Quanto aos horizontes estudados, optou-se pelos três principais (Ap, Bt, C) e pelo saprólito Cr, comuns a todos os perfis considerados, tendo sido ignorados aqueles de transição nem sempre presentes ou bem expressos em um perfil ou outro.

3.2 - Estudo das Alterações Mineralógicas

A fim de permitir o estudo das transformações mineralógicas ocorridas nos Argissolos e seus respectivos saprólitos, foram realizadas as seguintes análises:

3.2.1 - Análises Químicas

A - pH

Foram determinados o pH em H_20 , o pH em KCl (1 N) e o pH em CaCl₂ (0,01 M), na suspensão água-solo (TFSA) em uma proporção de 1:2,5 mantendo-se as partes em contato por uma hora, conforme Vettori (1969) e Embrapa (1997).

B - Acidez Trocável

Os teores de Al^{3+} e H^+ + Al^{3+} foram determinados no extrato do solo (TFSA - Terra Fina Seca ao Ar), tendo sido usado para deslocar os íons Al^{3+} para a fase aquosa, uma solução de KCl (1 N); na titulação da acidez usou-se NaOH 0,1 N e, como indicador, fenolftaleína a 3 %, conforme Camargo *et al.* (1986).

C - Bases Trocáveis

As bases trocáveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) foram extraídas com acetato de amônio 1 N, a pH 7,0 e os teores foram determinados no extrato do solo por meio de espectrofotômetro de absorção atômica e fotômetro de chama (Camargo *et al.*, 1986).

D - Valores S, T, V e m

O valor S (soma de bases) foi obtido pela soma das bases trocáveis (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e Na⁺). Assim sendo, S = Ca²⁺ + Mg²⁺ + K⁺ + Na⁺.

O valor T (ou CTC, capacidade de troca catiônica) foi obtido por meio da soma das bases (valor S), com a acidez trocável e potencial. $T = S + (H^+ + Al^{3+})$.

O valor V (percentagem de saturação por bases) foi obtido a partir da relação percentual entre o valor S e o valor T correspondente. $V = (S / T) \times 100$.

O valor m (percentagem de saturação por alumínio) foi obtido a partir da relação entre o teor de Al^{3+} e o valor T correspondente, sendo m = $(Al^{3+} / S + Al^{3+}) \times 100$.

E - Carbono Orgânico

Os teores de carbono orgânico (C.O.) no solo (TFSA) foram determinados usando-se como referência metodológica Walkley & Black (1934), com pequena modificação, que consistiu na oxidação da matéria orgânica por bicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico e titulação do excesso de bicromato com sulfato ferroso amoniacal (Camargo *et al.*, 1986).

F - Fósforo "Assimilável"

Foi determinado no extrato do solo (TFSA), segundo Murphy & Riley (1962), obtido por meio de resina trocadora de íons, conforme Raij & Quaggio (1983).

G - Ataque Sulfúrico e Índices Ki e Kr

O ataque sulfúrico (H_2SO_4 1:1) foi realizado conforme procedimento preconizado por Vettori (1969), e modificado por Raij & Valadares (1974).

No extrato sulfúrico obtido foram determinados os teores de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , e no extrato alcalino foi determinado o teor de SiO_2 . De posse dos resultados obtidos, foram calculadas as razões moleculares **Ki** = $(SiO_2/Al_2O_3) \times 1.7$ e **Kr** = $SiO_2/(Fe_2O_3 + Al_2O_3)$.

3.2.2 - Análise Física (Granulometria)

Foi realizado pelo método da pipeta, conforme Kilmer & Alexander (1949), tendo sido utilizado como dispersante uma mistura de hidróxido de sódio + hexametafosfato de sódio, de acordo com Camargo *et al.* (1986).

A fração argila foi obtida por pipetagem e a fração areia foi separada e subdividida por peneiramento em 5 subfrações, quais sejam: areia muito grossa (2-1 mm), areia grossa (1,0-0,5 mm), areia média (0,50-0,25 mm), areia fina (0,25-0,10 mm) e areia muito fina (0,10-0,05 mm); as frações silte (0,050-0,002 mm) e argila (< 0,002 mm) foram separadas pela velocidade de decantação em meio líquido, de acordo com a lei de Stokes, sendo o teor de silte obtido por diferença entre o conteúdo total da amostra, menos a soma dos teores de areia e argila.

Somando-se as subfrações areia muito grossa + areia grossa + areia média, e areia fina + areia muito fina, foram obtidas as componentes AG e AF, designadas por areia grossa e areia fina, respectivamente, da relação entre as quais obteve-se a razão AF/AG. A razão silte/argila (S/A) foi obtida dividindo-se o teor de silte pelo teor de argila em cada horizonte.

3.2.3 - Análises Mineralógicas

a - Separação e Análise Mineralógica da Subfração Areia Fina

Usando-se bromofórmio (d = 2,85), funis de vidro e papel de filtro comum, foram separados os minerais leves e os minerais pesados da subfração areia fina de cada amostra, previamente tratada com H₂O₂ (30 %) e aquecimento para eliminar matéria orgânica. Em seguida, as amostras foram tratadas com ditionito citrato-bicarbornato de sódio para reduzir e eliminar os óxidos de ferro livres. Posteriormente, foram separados, com auxílio de um ímã, os minerais pesados magnéticos, dos pesados não magnéticos.

A partir dos separados obtidos (minerais leves, pesados magnéticos, pesados não magnéticos), e usando-se bálsamo do Canadá como fixador, foram preparadas lâminas das diversas amostras a fim de possibilitar a observação ao microscópio óptico, visando a identificação e a quantificação das espécies minerais presentes em cada amostra. Seguiu-se o procedimento preconizado por Krumbein & Pettijohn (1938).

b - Análise Mineralógica das Frações Silte e Argila

Amostras de solo (20 g, TFSA) foram tratadas com H_2O_2 (30 %) e aquecimento para eliminar a matéria orgânica e, posteriormente, com ditionito citrato-bicarbonato de sódio para reduzir e eliminar os óxidos de ferro livres. A fração areia foi separada por peneiramento e as frações silte e argila foram separadas entre si, por centrifugação a 700 rpm (Jackson, 1969).

Porções distintas de cada amostra da fração argila, assim obtidas, foram saturadas com KCl e com MgCl₂, montadas de forma orientada em lâminas de vidro e submetidas à difração de raios x (DRX) em um difratômetro equipado com tubo de cobre, filtro de níquel e lidas no intervalo 2 θ , de 3° a 32°. Aquelas saturadas com K⁺ foram irradiadas à temperatura ambiente (25 °C), e depois quando aquecidas a 350° e a 550 °C, respectivamente; aquelas saturadas com Mg²⁺ foram irradiadas à temperatura ambiente, antes e após a solvatação com etileno glicol.

A interpretação dos difratogramas de raios x e a identificação dos minerais foram feitas de acordo com Brindley & Brown (1961).

c - Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise Pontual

Amostras indeformadas (pequenos fragmentos de solo com aproximadamente 5 mm de diâmetro) dos horizontes Ap, Bt, C e do saprólito dos perfis 01, 02, 03, 04 e 05, foram recobertas com uma fina película de ouro a fim de possibilitar a observação ao microscópio eletrônico de varredura, a partir das quais foram obtidos também os espectros pontuais qualitativos.

3.3 - Estudo dos Metais Traços no Solo

Para o estudo da distribuição dos metais traços no solo, foram coletadas em 03 (três) perfis, amostras correspondentes a uma camada de 5 cm de espessura, separadas entre si por intervalos regulares de 10 cm desde a superfície até o saprólito (205 cm de profundidade), sendo cada perfil associado a uma formação geológica distinta: perfil 02, formação Itararé; perfil 03, formação Irati e perfil 04, formação Corumbataí. Com o objetivo de obter um material o menos alterado possível, a última amostra foi retirada a aproximadamente 1,2 m abaixo da anterior, perfazendo um total de 15 amostras por perfil.

Após a coleta no campo, o material foi deixado secar à sombra por aproximadamente uma semana, até alcançar o equilíbrio com a umidade relativa do ar. Em seguida, as amostras foram pulverizadas e passadas em peneiras de 150 mesh, de onde foram obtidas as subamostras de serviço (0,25-0,50 g), para serem utilizadas em laboratório.

Cada subamostra obtida foi então pesada e acondicionada em cadinho de teflon e submetida a digestão ácida, combinando-se ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido perclórico, ácido fluorídrico, e depois lavada a seco. Em seguida as subamostras foram tratadas com HCl e água régia, deixadas esfriar e transferidas para tubos de ensaio com volume aferido, em cujas condidições foram submetidas à leitura para determinação dos teores dos diferentes elementos, em um espectrômetro de plasma ICP, marca Varian, modelo Vista Pro.

Tais análises relativas aos metais traços foram realizadas nas dependências da SGS Geossol Laboratórios Ltda, em Belo Horizonte-MG.

Os dados originais obtidos para o Fe e Mn foram expressos em %, e para os demais elementos (Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e Zr) foram expressos em ppm. Assim sendo, os dados do Fe e Mn foram transformados em ppm e, posteriormente, aos dados em geral, foi aplicada a função logaritmo a fim de aumentar a visibilidade das curvas (a diferença entre as curvas, plotadas sobre o mesmo par de ordenadas), Gráficos 05, 06 e 07, relativos à distribuição dos metais traços nos respectivos perfis de solos estudados.

3.4 - Tratamento Estatístico dos Dados

Para o estudo das relações entre as alterações mineralógicas e as distribuições dos metais traços nos perfis dos Argissolos foram considerados, em cada perfil, por um lado, uma linha de dados correspondente a cada um dos horizontes dos solos, de acordo com o resultado da descrição morfológica realizada no campo, conforme Lemos & Santos (1996), e por outro lado, os teores dos 09 metais traços objeto do estudo, obtidos às mesmas profundidades ou mais próximas àquelas relativas aos horizontes supramencionados.

Os dados escolhidos, conforme o procedimento acima, foram submetidos à análise de correlação de Spearmann, tendo sido considerados os índices de correlação obtidos aos níveis de 1 % e 5 % de significância no perfis 02 e 03, e ao nível de 1 % de significância, no perfil 04.

4 - Resultados e Discussão

4.1 - Análise Morfológica dos Solos

Encontra-se na Tabela 06, a seguir, o resumo da descrição morfológica dos perfis 01, 02, 03, 04 e 05 estudados. A descrição completa dos mesmos incluindo dados analíticos complementares (Tabelas 14, 15, 16, 17 e 18), encontra-se no Apêndice.

Quanto à cor, verificou-se certa semelhança entre os perfis, exceção feita ao perfil 03, que se apresentou acentuadamente mais vermelho e mais rico em ferro que os demais, e a pequenas diferenças no valor e no croma, que a rigor, pouco alteram a essência do referido atributo do solo, principalmente no horizonte Ap. O perfil 03 corresponde ao Argissolo Vermelho (Embrapa, 2006), anteriormente classificado como mediterrânico Vermelho-Escuro ou Vermelho-Amarelo de acordo com o teor de Fe, conforme mencionado por Demattê *et al.* (1977).

No horizonte Bt, em quase todos os perfis, a cor apresentou-se mais brunada, sob o matiz 7,5 YR, exceto no perfil 03 que já apresentava um matiz 5 YR desde a superfície, tendo passado ao matiz 2,5 YR na subsuperfície, e no perfil 05, em que se manteve o matiz 10 YR, desde o horizonte Ap até a metade superior do horizonte Bt.

No horizonte C a cor apresentou o matiz 7,5 YR no perfil 01, e o matiz 2,5 YR nos perfis 02, 03, 04 e 05, sendo esses matizes iguais aos dos horizontes sobrejacentes Bt, nos perfis 01 e 03, respectivamente.

Em geral, nas regiões tropicais, a manifestação da cor do solo está relacionada a dois fatores principais, quais sejam: Fe (quantidade x grau de hidratação ou valência) e matéria orgânica (Schwertmann & Taylor, 1977; Almeida, 1979).

As cores brunadas e amareladas, ocorrentes nos horizontes superficiais dos solos, foram condicionadas principalmente pela conjunção dos dois fatores mencionados, o que pressupõe certa quantidade de Fe^{3+} em meio ligeiramente úmido e matéria orgânica, o que teria favorecido à formação da goethita, e os seus efeitos teriam influenciado a cor do solo. Em tais condições, o Fe complexa-se com compostos orgânicos, impedindo a formação da ferridrita, que é o precursor da hematita (Schwertmann & Taylor, 1977). Principalmente no horizonte Bt e também no C, a cor passou para os matizes 7,5 YR e 2,5 YR, mais brunada, o que se deveu à manifestação do efeito da hematita, favorecida na sua formação pela presença de sesquióxidos de ferro em meio bem arejado e seco, ou sujeito a período seco bem definido, conforme Embrapa (1979) e Resende (1982).

A hematita tem forte poder pigmentante, de modo que pequenas quantidades do mineral (cerca de 0,5 % ou menos) são capazes de imprimir ao solo a cor vermelha intensa (Schwertmann, em comunicação pessoal a Resende, 1982). Isto significa que o solo pode exibir a referida cor, embora possuindo baixo teor de Fe. Esse parece ter sido o caso do perfil 03 estudado.

Tabela 06 - Atributos morfológicos dos solos observados na descrição realizada no campo conforme Lemos & Santos (1996), nos perfis 01, 02, 03, 04 e 05 estudados.

A textura do solo apresentou-se, na maior parte dos horizontes e perfis, predominantemente argilosa, tendendo a muito argilosa, exceto no horizonte Ap dos perfis 01 e 05 nos quais aumentou a proporção de areia, resultados que estão de acordo com o fato dos solos em estudo terem se desenvolvido a partir de materiais como os argilitos e folhelhos.

A estrutura do solo assumiu principalmente o grau moderado a fraco de desenvolvimento, tamanho média e/a pequena, blocos angulares e subangulares no horizonte C. No horizonte Bt, conforme o esperado, a estrutura assumiu aspectos típicos desta parte do solo, quais sejam, grau moderado a forte, classe média e tipos angulares e prismática (Embrapa, 1988; Oliveira *et al.*, 1992). No horizonte Ap predominaram os graus moderado e forte, classe média e blocos mais arredondados, o que se deveu principalmente aos efeitos mais intensos do intemperismo, aos maiores teores de matéria orgânica e à maior atividade biológica na superfície do solo, caracterizando assim uma elevação no grau de desenvolvimento do horizonte e, conseqüentemente, do próprio solo.

A cerosidade, ainda hoje um atributo diagnóstico importante na classificação dos Argissolos, manifestou-se quase exclusivamente no horizonte Bt, embora no campo tenha sido observada no horizonte C de vários outros perfis descritos, tendo apresentado nos cinco perfis considerados, predominantemente, os graus comum e moderado. Vista no campo com certa freqüência, mesmo aquela no horizonte Bt, nem sempre encontrou correspondência com a quantidade de cutãs, vistos ao microscópio óptico na descrição das lâminas delgadas, tal como foi também constatado por Netleton *et al.* (1969) e Dechen *et al.* (1993). Segundo estes autores, tal cerosidade, seria em parte, devida a cutãs de pressão desenvolvidos na face dos agregados, o que pouco ou nada teria a ver com filmes de argila eluvial.

A consistência refere-se ao comportamento do solo frente à ação das forças de coesão quando seco, e de adesão quando úmido ou molhado. Tal comportamento é em grande parte influenciado pela fração argila, segundo os aspectos quantitativos e qualitativos. Nos cinco perfis estudados, a consistência apresentou quanto à dureza ou tenacidade o grau mais elevado, sempre no horizonte Bt, enquanto nos horizontes Ap e C os graus foram aproximadamente semelhantes entre si e inferiores àqueles observados no Bt. Quanto à firmeza ou friabilidade, o grau mais freqüente foi o friável, observado principalmente nos horizontes Ap e C. Grau mais elevado (*firme, os agregados apresentam perceptível resistência ao esboroamento quando pressionados entre o polegar e o indicador*), foi observado somente no horizonte Bt dos perfis 01 e 02, portanto, pouco freqüentemente.

Quanto à plasticidade e à pegajosidade, os graus mais elevados (plástico a muito plástico, e muito plástico) foram observados nos horizontes C e Bt principalmente. Os graus menos elevados foram observados sempre na superfície dos solos. Em geral, verificou-se um comportamento médio e aproximadamente semelhante entre todos os cinco perfis estudados. A tendência geral de se observar, segundo o estado de umidade, os graus mais elevados de consistência, no horizonte Bt dos perfis estudados, deveu-se ao fato de neste horizonte encontrar-se uma parte da fração argila razoavelmente ativa (CTC elevada) e principalmente devido ao efeito quantitativo, enquanto os graus menos elevados ocorrentes na superfície, se deveram ao aumento na proporção dos minerais menos ativos, aumento nos teores de matéria orgânica, de areia e sesquióxidos de Fe, Al e outros, que em conjunto fizeram atenuar a manifestação das forças de coesão e de adesão no solo.

O fato dos perfis se situarem em posições medianas, quanto aos graus de consistência observados, sugere um estádio também mediano a um pouco mais avançado de intemperismo para os solos em estudo. Em geral, comportamentos num extremo ou noutro, quanto aos graus de consistência, são próprios dos solos extremamente intemperizados ou pouco intemperizados, tal como é o caso dos Latossolos e Vertissolos, respectivamente.

A transição predominantemente plana e difusa do horizonte Bt para o C, e plana e gradual do Ap para o Bt, em quase todos os perfis, concorda com e, de certa forma, ratifica as considerações feitas acima.

4.2 - Atributos Químicos dos Solos

Encontram-se na Tabela 07, abaixo, os resultados obtidos para o ataque sulfúrico relativos ao perfil 02, que exprime, em certa medida, a tendência geral ou média, entre os cinco perfis, quanto aos aspectos físicos e químicos estudados, cujos dados complementares àqueles do texto são apresentados no Apêndice (Tabelas 14, 15, 16, 17, 18 e Gráficos 08 e 09).

Verificou-se que os teores de SiO₂ aumentaram significativamente do horizonte Ap para o Bt em todos os perfis, e menos acentuadamente, do Bt para o Cr nos perfis 01 e 05 (Tabela 19, no Apêndice). Do horizonte Bt para o horizonte C nos perfis 02, 03 e 04 os teores de SiO₂ mantiveram-se mais ou menos constantes, tendo diminuído ligeiramente do horizonte C para o saprólito Cr (Gráficos 02, 03 e 04, no texto, e 08 e 09, no Apêndice).

Tabela 07 - Teores de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, e índice Ki, nos horizontes Ap, Bt, C e no saprólito pulverizado (Cr) do perfil N^{0} 02 estudado.

Horiz	Profund.	A	Índiaa Ki			
(Simb)	<i>(m)</i>	SiO ₂	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO ₂	Indice Ki
Ар	0,00 - 0,18	88,00	71,90	22,90	9,10	2,1
Bt	0,36 - 1,21	250,50	189,60	58,40	9,80	2,2
С	1,40 - 1,70	264,00	183,60	29,60	6,30	2,4
Cr	$1,70^{+}$	238,00	158,10	26,40	5,70	2,6

Os teores de Al_2O_3 apresentaram comportamento aproximadamente semelhante àquele mostrado pelo SiO₂, exceto na base dos perfis 01 e 05, nos quais, do horizonte C para o saprólito Cr, os teores de Al_2O_3 diminuíram enquanto os de SiO₂ continuaram aumentando. Conforme se


Gráfico 02 - Distribuição dos óxidos (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂) e do índice Ki em função da profundidade no perfil 02, em que se destaca o comportamento errático apresentado pelo Fe, Al e Si.

depreende de Chagas *et al.* (1997), a concordância entre a diminuição da percentagem de saturação por alumínio e o aumento no teor Al_2O_3 no mesmo sentido sugerem que ao menos uma parte do cátion tenha sido imobilizada na formação do respectivo óxido.

Exceto no perfil 02 onde os teores de Fe_2O_3 diminuíram continuamente desde o horizonte Bt até a rocha, no mais verificou-se um aumento sensível do horizonte Ap para Bt, inclu-



Gráfico 03 - Distribuição dos óxidos (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂) e do índice Ki em função da profundidade no perfil 03, em que se destaca o comportamento errático apresentado pelo Al e Si.



Gráfico 04 - Distribuição dos óxidos (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂) e do índice Ki em fun-ção da profundidade no perfil 04, em que se destaca o comportamento errático apresentado pelo Al e Si.

sive no perfil 02, e uma certa constância nos teores a partir do horizonte Bt para o C e pequena diminuição do C para o saprólito Cr.

Apesar da idéia geral de que os óxidos de Fe e de Al tendem a se concentrar residualmente, à medida que outros elementos são removidos do sistema, os menores teores de Fe_2O_3 , na superfície do que no horizonte Bt, deveram-se provavelmente à migração de argila no mesmo sentido, o que teria influenciado, também, o comportamento de outros óxidos como SiO₂ e Al₂O₃. Alguns autores (Curi & Fransmeyer, 1984; Oliveira *et al.*, 1991; Scatolini & Moniz, 1992) argumentam que a remoção lateral e o fluxo subsuperficial são mecanismos associados à perda de Fe do sistema, o que pode ter contribuído para os baixos teores de Fe_2O_3 observados na superfície do solo. Os teores de TiO₂ apresentaram-se muito baixos e constantes desde a superfície até a base, em todos os perfis.

Ao contrário do comportamento de TiO₂ e mesmo de SiO₂ e Al₂O₃, da razão entre os quais Ki deriva, esse índice comportou-se de modo bastante indefinido, tendo nos perfis 01 e 05 diminuído do horizonte Ap para o Bt, e aumentado daí para o saprólito Cr, principalmente de C para baixo. Nos perfis 02 e 03 os valores de Ki mantiveram-se mais ou menos constantes do horizonte Ap até o C, diminuindo ligeiramente do C para o saprólito Cr. No perfil 04 os valores de Ki aumentaram do horizonte Ap para o Bt, diminuíram do Bt para o C e aumentaram novamente do C para a base do perfil.

À semelhança do observado quanto ao comportamento da razão AF/AG, a indefinição do comportamento do índice Ki deveu-se provavelmente às desproporções nas variações de SiO_2 e Al_2O_3 em função da profundidade, apesar de uma certa semelhança no comportamento destes óxidos entre si, conforme foi mencionado anteriormente.

4.3 - As Alterações Mineralógicas

4.3.1 - Mineralogia da Subfração Areia Fina e Alterações Mineralógicas

Encontram-se na Tabela 08, abaixo, os teores dos minerais leves, pesados magnéticos e pesados não magnéticos (em % do peso total das amostras), obtidos da subfração areia fina, nos horizontes Ap, Bt, C e na rocha ou no saprólito correspondente, dos perfis números 01, 02, 03, 04 e 05 ora estudados.

Tabela 08 - Peso dos minerais leves, pesados magnéticos e pesados não magnéticos, em g/2g, e respectivas percentagens na subfração areia fina, dos perfis 01, 02, 03, 04 e 05 estudados.

Am			Minera	is (%)							
Howizontos	Pasa Total	Lev	'es		Pes.	ados					
monigomes	1 eso 10iai			Magn	éticos	Não Magnéticos					
Perfil Nº 01: Argissolo Amarelo Distrófico											
(Simb)	(em g)	(g/2g)	(%)	(g/2g)	(%)	(g/2g)	(%)				
Ар	2,0000	1,9918	99,6	0,0010	0,05	0,0019	0,09				
Bt	2,0000	1,9965	99,8	0,0013	0,06	0,0034	0,17				
С	2,0000	1,9700	98,5	0,0012	0,08	0,0021	0,14				
Cr	1,4729	1,4539	98,7	0,0012	0,06	0,0027	0,13				
	Per	rfil № 02: A	rgissolo	Amarelo Alít	ico	·					
Ар	2,0000	1,9576	97,9	0,0245	1,22	0,0173	0,86				
Bt	2,0000	1,9318	96,6	0,0304	1,52	0,0325	1,62				
С	2,0000	1,9706	98,5	0,0073	0,36	0,0106	0,53				
Cr	0,3062	0,2988	97,6	0,0015	0,49	0,0016	0,52				
	Perfi	l Nº 03: Arg	gissolo V	ermelho Eutr	ófico						
Ap	1,9882	1,9882	99,5	0,0014	0,07	0,0028	0,14				
Bt	2,0000	1,9820	99,1	0,0031	0,15	0,0051	0,25				
С	1,5 290	1,4972	97,9	0,0106	0,69	0,0202	1,32				
Cr	2,0000	1,9531	97,6	0,0008	0,04	0,0357	1,78				
	Per	rfil № 04: A	rgissolo	Amarelo Alít	ico						
Ap	2,0000	1,9858	99,3	0,0035	0,17	0,0034	0,17				
Bt	2,0000	1,9908	99,5	0,0033	0,16	0,0047	0,23				
С	2,0000	1,9666	98,3	0,0039	0,19	0,0042	0,21				
Cr	0,7047	0,6871	97,5	0,0012	0,17	0,0043	0,61				
	Perfil Nº 05: Argissolo Amarelo Alítico										
Ар	2,0000	1,9961	99,8	0,0015	0,07	0,0047	0,23				
Bt	2,0000	1,9967	99,8	0,0011	0,05	0,0027	0,13				
С	2,0000	1,9955	99,8	0,0015	0,07	0,0041	0,20				
Cr	0,6144	0,6024	98,0	0,0008	0,13	0,0048	0,78				

Conforme geralmente ocorre em rochas sedimentares, verificou-se um predomínio acentuado dos minerais leves, e depois os pesados magnéticos e pesados não magnéticos.

Encontram-se na Tabela 09 as espécies minerais e as respectivas percentagens, relativas ao número de pontos contados nas lâminas, obtidas a partir da separação inicial dos mine-

Tabela 09 - Espécies minerais e respectivas percentagens observadas em lâminas, preparadas a partir da subfraçãoareia fina, nos perfis 02, 03 e 04 estudados.

rais em leves, pesados magnéticos e pesados não magnéticos nos perfis 02, 03 e 04, conforme o preconizado por Krumbein & Pettijohn (1938).

Verificou-se que em todo o perfil 02 predominou o quartzo entre os minerais leves, e os opacos entre os minerais pesados magnéticos e pesados não magnéticos, incertamente representados por ilmenita, hematita e magnetita (Tabela 09). Esses resultados assemelharam-se àqueles obtidos por alguns autores tais como Marcony (1973), Marcony (1974), Fu Tai Wu (1981), Clemente (1982), Muggler *et al.* (1996).

Outro aspecto importante observado foi que da base para a superfície diminuiu o número de espécies minerais presentes na subfração areia fina, permanecendo somente aquelas mais resistentes ao intemperismo, o que está de acordo com a assertiva de que, à medida que se intensifica o intemperismo, o sistema em transformação torna-se mais homogêneo, mais simples e diminui a diversidade ao nível do conjunto dos minerais primários remanescentes no meio (Pettijohn, 1941; Kronberg & Nesbitt, 1981).

Quanto ao perfil 03, verificou-se que, à semelhança do observado no perfil 02, o quartzo predominou entre os minerais leves, e os opacos predominaram entre os minerais pesados magnéticos e pesados não magnéticos. Ocorreu novamente uma substancial diminuição no número de espécies minerais por horizonte, presentes na subfração areia fina desde a base até a superficie, e os argumentos que explicariam tal observação são os mesmos mencionados no parágrafo anterior.

Além das semelhanças, existem também entre os perfis 02 e 03 diferenças a serem ressaltadas, tais como a ocorrência no perfil 02 de minerais como estaurolita (E), zircâo (Z) e rutilo (R) nos horizontes Ap e Bt sem correspondentes nos mesmos horizontes no perfil 03. No horizonte C do perfil 02 verificou-se a ocorrência de apatita (A) e muscovita (M), que ocorreu também na base do perfil juntamente com biotita e plagioclásios. No perfil 03 ocorreram no horizonte C e no saprólito Cr, respectivamente, calcedônia (C), zircão (Z), filossilicatos (F) e rutilo (R) também sem correspondentes nos mesmos horizontes no perfil 02. Conforme explicação proposta por Clemente (1982), tais diferenças entre os perfis 02 e 03 devem-se principalmente aos materiais de origem que teriam influenciado a formação de cada perfil.

No perfil 04, verificou-se, em geral, certa semelhança com os perfis 02 e 03, pois tal como naqueles o quartzo predominou entre os minerais leves, e os opacos predominaram entre os pesados magnéticos e pesados não magnéticos, ao menos até o horizonte C, pois daí para a base do perfil tal assertiva não mais se aplicaria, tendo passado a predominar os materiais amorfos entre os minerais leves e os minerais pesados não magnéticos (Tabela 09). Entretanto, há que se destacar diferenças como a ocorrência de um menor número de espécies minerais na base do perfil 04, o que não se verificou nos perfis 02 e 03. No perfil 04, o número

de espécies minerais ocorrentes nos horizontes Bt e Ap foi ligeiramente maior do que o observado nos perfis números 02 e 03.

Ainda que não tenham ocorrido em quantidades expressivas e em todos os perfis, o desaparecimento de minerais como a biotita, feldspato e micas, diminuindo também o número de espécies minerais da base para a superfície em alguns perfis, deveu-se, certamente, aos efeitos do intemperismo, o que sugere que os mesmos tenham sido transformados em minerais secundários tais como caulinita, micas e esmectitas, conforme foi também observado por Luz *et al.* (1992) e Sacatolini e Moniz (1995).

Exceto quando a diferença entre perfis ocorreu na espécie mineral dominante ou naquela imediatamente abaixo, nos demais casos as diferenças envolveram espécies minerais cuja participação, no conteúdo total da amostra, teve pouco significado.

As diferenças observadas deveram-se então, não apenas à influência do material de origem, mas também a outros fatores como tempo e proveniência das espécies minerais ocorrentes em cada formação, entre outras coisas. Conforme descrição constante em IPT (1981), as formações geológicas Itararé, Irati e Corumbataí não são necessariamente contemporâneas, havendo inclusive certa polêmica sobre o assunto. Assim sendo, poder-se-ia perguntar: a quantos ciclos de intemperismos e erosão (retrabalhamento) esses materiais teriam se submetido ao longo de suas existências ? Seria o número desses eventos ocorrido o mesmo para todas as três formações geológicas? Clemente (1982) apresentou um quadro compilado de Pettijohn (1949), em que relacionou certas espécies de minerais pesados com a proveniência e outros minerais associados, de onde se depreende que as mesmas espécies minerais podem ter origens distintas bem como podem ter associadas a si outras espécies minerais também distintas. A partir dos minerais encontrados na fração areia fina e das relações de filiação entre eles e a rocha de origem, Marcony (1974) afirmou ser possível ter uma idéia acerca da heterogeneidade ou homogeneidade dos sedimentos que teriam dado origem aos Argissolos em questão.

Essas evidências somadas talvez ajudem a explicar as diferenças observadas na composição mineralógica da subfração areia fina dos perfis 02, 03 e 04, estudados.

4.3.2 - Mineralogia das Frações Silte, Argila e Alterações Mineralógicas

A - Mineralogia da Fração Silte e Alterações Mineralógicas

As Figuras 10, no texto, e 16, no Apêndice, mostram os difratogramas de raio x da fração silte relativos aos horizontes Ap, Bt e C, e ao saprólito pulverizado Cr dos perfis 01, 02, 03, 04 e 05.

Verificou-se, em todo o perfil 01, grande uniformidade mineralógica caracterizada por claro predomínio do quartzo-Q, o que se exprimiu nos difratogramas por meio de picos muito bem definidos ao redor de 0.335, 0.212, 0.181 e 0.166 nm no horizonte Ap, e que se repetiram,

Figura 10 - Difratogramas de raio x relativos á fração silte dos horizontes Ap, Bt e C, e ao saprólito pulverizado Cr dos perfis 02 (P 13), 03 (P 18) e 04 (P 20) estudados. M = muscovita; Cl = clorita; Q = quartzo; F = feldspato; V = vermiculita e I = ilita. ainda que diminuindo de intensidade, nos demais horizontes até a base do perfil. As mudanças nas dimensões dos picos de um horizonte para outro, se não podem ser tomadas rigorosamente como mudanças quantitativas, indicam mudanças no grau de cristalinidade do mineral, em função de fatores ambientais (Hughes & Brown, 1979).

Merece menção também a ocorrência de diquita-D, ilita-I, nacrita-N e muscovita-M manifestas por meio de picos nos difratogramas, bem definidos ao redor de 0.425, 0.244, 0.226, 0.195 e 0.165 nm, respectivamente, e que, à semelhança dos picos identificadores do quartzo, se repetiram nos três horizontes e no saprólito Cr do perfil 01.

Quanto às diferenças observadas entre um horizonte e outro, ressalta-se a ocorrência de muscovita-M com picos nos difratogramas ao redor de 1.005 nm, na rocha, e no horizonte C, metahaloisita Mh (0.776 nm) e dickita-D (0.446 nm) no C, e silvita-S (0.744 nm) e feldspato (0.393 e 0.369 nm) no Ap, que se repetiram, respectivamente, em outros horizontes e no saprólito pulverizado Cr no perfil 01. A ocorrência de feldspato, muscovita e metahaloisita citados aqui como diferenças entre os horizontes, ainda que presentes em pequenas quantidades, conforme sugere a magnitude e freqüência dos picos, indica que os minerais presentes no saprólito Cr foram aproximadamente os mesmos ocorrentes na superfície, ou seja, no horizonte Ap.

As diferenças entre os horizontes incluíram ainda a ocorrência de muscovita, metahaloisita, e dickita, que se manifestaram nos difratogramas por meio de picos de pequena magnitude, que não se repetiram com regularidade ao longo do perfil.

Quanto ao perfil 02, verificou-se nos horizontes Ap, Bt, C e também no saprólito Cr claro pedomínio do quartzo, que se exprimiu nos difratogramas por meio de picos bem definidos ao redor de 0.421, 0.226, 0.213, 0.196 e 0.167 nm. Com dimensões e freqüências bem menos significativas do que aquelas apresentadas pelo quartzo, ocorreram também muscovita por meio de picos ao redor de 1.000 e 0.496 nm, e feldspatos (provavelmente feldspatos alca-linos) por meio de picos ao redor 0.372, 0.300 e 0.257 nm.

À semelhança do que se verificou nos perfis 01 e 02, o quartzo foi, no perfil 03, o mineral predominante. A seguir, apareceram ilita (0.245 nm) e feldspato (0.166 nm) no horizonte Ap. Além dos minerais mencionados, a diferença entre os horizontes no perfil incluiu também vermiculita (0.750 nm) e clorita (0.498 nm), que se manifestaram por meio de picos de pequena magnitude, nos difratogramas, que não se repetiram com a mesma regularidade nos horizontes, no perfil (Figura 10).

Nos perfis 04, no texto, e 05, no Apêndice, verificou-se que, em geral, eles se assemelharam àqueles já abodados, tendo havido claro predomínio do quartzo na fração silte, sendo também digno de registro a ocorrência de ilita e de clorita com picos bem definidos nos difratogramas, ao redor de 0.245 e 0.227 nm, respectivamente (Figuras 10, no texto, e 16 no Apêndice). Muscovita, feldspato e ilita fizeram-se presentes nos difratogramas por meio de picos de pequena magnitude e irregularmente freqüentes nos horizontes, nos perfis. Merece também registro no P 05 a ocorrência de feldspatos em quantidades consideráveis, como sugerem nos difratogramas, a magnitude dos picos (0.331 e 0.196 nm), bem definidos, e freqüência bem superior àquela observada nos demais perfis.

Analisando-se os cinco perfis em conjunto, verificou-se que os minerais presentes na base do perfil foram aproximadamente os mesmos ocorrentes na superfície do solo, salvo algumas poucas exceções. Predominou em todos os perfis o quartzo, aparecendo, a seguir, em quantidade e frequência não desprezíveis, feldspato, mica e depois clorita e vermiculita, resultados que são semelhantes àqueles obtidos por Dechen (1979) e por Luz *et al.* (1992). Tais observações ratificam a idéia de que existe entre os perfis razoável semelhança mineralógica e que os mesmos ainda possuem alguns minerais primários passíveis de serem intemperizados, que possam, assim, influenciar os minerais secundários do próprio solo.

B - Mineralogia da Fração Argila e Alterações Mineralógicas

As Figuras 11, no texto, e 17, no Apêndice, mostram os difratogramas de raio x obtidos e montados em conjunto de tratamentos (25, 350 e 550 °C, Mg e MgG) por amostra ou horizonte, de modo a compor cada um dos cinco perfis estudados.

No horizonte Ap do perfil 01, predominaram a mica e a caulinita (Figura 17). Esmectitas apresentaram-se nos difratogramas, por meio de picos de magnitude muito pequena, o que sugere que as quantidades deste mineral, quando presentes, foram também pouco expressivas.

No horizonte Bt, repetiu-se aproximadamente o mesmo que o observado no horizonte sobrejacente Ap, ou seja, claro predomínio de micas e caulinita entre as espécies minerais presentes. Esmectitas também ocorreram, mas em pequenas quantidades e pouco freqüentemente. No horizonte C, além dos minerais ocorrentes no Ap e no Bt, verificou-se também a ocorrência, nos difratogramas, de picos identificadores da vermiculita, que foi, depois do quartzo, um mineral relativamente comum na fração silte. Na base do perfil verificou-se aproximadamente o mesmo que o observado nos horizontes Ap, Bt e C, ou seja, claro predomínio de mica e caulinita entre os minerais presentes.

No horizonte Ap do perfil 02, verificou-se um certo predomínio de mica e caulinita, ocorrendo também esmectita e vermiculita, ainda que em pequenas quantidades, conforme sugere a magnitude dos picos nos difratogramas, identificadores dos dois últimos minerais supramencionados (Figura 11). Nos horizontes Bt, C e no saprólito Cr, verificaram-se aproximadamente os mesmos minerais ocorrentes no horizonte Ap, aos quais acrescente-se a presença de esmectitas e de vermiculita, principalmente no C.

À semelhança do que ocorreu nos demais horizontes do perfil 03, também no Ap deste, bem como nos outros perfis, predominaram caulinita e mica entre os minerais presentes, havendo ainda esmectita, provavelmente em pequena quantidade (Figura 11). Além da mica e caulinita,



















Continua na página seguinte ...



Figura 11 - Difratogramas de raio x relativos á fração argila dos horizontes Ap, Bt e C, e ao saprólito pulverizado Cr (R) dos perfis 02 (P 13), 03 (P 18) e 04 (P 20) estudados. E = esmectita; V = vermiculita; Q = quartzo; M = mica (ilita?) e C = caulinita.

verificou-se, também nos difratogramas relativos ao horizonte C, considerável expressão dos picos identificadores de vermiculita (ainda que de pequena magnitude) e, na base do perfil, alguns picos identificadores de esmectita. Trabalhando com materiais assemelhados ao argilito da formação Irati, Ahmad & Jones (1969) verificaram a ocorrência de um mineral do tipo 2:1, que associado à presença de K, indicou tratar-se de uma mica, uma ilita.

Entre os horizontes Ap, Bt, C e o saprólito Cr no perfil 04, verificou-se grande uniformidade mineralógica, em o que este perfil muito se assemelhou àqueles abordados anteriormente (Figura 11). Assim sendo, ênfase foi dada às diferenças entre eles.

Nos difratogramas relativos ao horizonte Ap e ao saprólito Cr verificou-se a ocorrência de esmectitas, por meio de picos de magnitude até considerável, principalmente nos tratamentos com Mg e MgG. No horizonte Bt, esmectitas praticamente desapareceram e, no horizonte C, verificou-se discreta ocorrência de vermiculita. Ademais, ressalte-se a variação da magnitude dos picos identificadores dos minerais ocorrentes no perfil, em função da profundidade. Apenas a caulinita manifestou-se nos difratogramas, por meio de picos mais ou menos bem definidos e extensos, em todo o perfil. As micas manifestaram-se mais intensamente no horizonte Bt, e vermiculitas mostraram nos difratogramas, picos ligeiramente mais intensos no horizonte C. Tais resultados se assemelham àqueles obtidos por Demattê *et al.* (1977), segundo os quais a caulinita se formaria, principalmente, a partir do intemperismo da mica, pódendo também ser herdada diretamente do material de origem.

Observando-se o perfil 05 como um todo, verificou-se entre ele e os demais perfis certa semelhança caracterizada pelo predomínio de micas e outros minerais com picos nos difratogramas ao redor de 0.720 nm (Figura 17). Semelhanças a parte, procurou-se aqui ressaltar alguns aspectos que pudessem distinguir, ainda que ligeiramente, o perfil 05 dos demais perfis. Verificou-se a ocorrência de um mineral interestratificado designado mica-vermiculita com picos nos difratogramas, ao redor de 0.117 nm e também a ocorrência de haloisita ou da mistura caulinita + haloisita onde, nos demais perfis, ocorreu apenas caulinita.

No horizonte Bt, além da presença expressiva de mica, ocorreu novamente a mistura caulinita + haloisita com picos nos difratogramas, ao redor de 0.767 nm. Ocorreram também, por meio de picos pouco expressivos, nos difratogramas, esmectitas e outros minerais como clorita e vermiculita, irregular e infreqüentemente.

Além das semelhanças com os demais horizontes, reapareceu no C o mineral interestratificado (mica-vermiculita) com picos, embora pouco expressivos, ao redor de 0.136 nm.

No difratograma relativo ao saprólito Cr, esmectitas ocorreram por meio de picos pouco expressivos, entretanto ligeiramente melhores definidos do que aqueles nos difratogramas relativos aos horizontes sobrejacentes. No mesmo difratograma, a caulinita ou minerais afins, manifestaram-se, por meio de picos pouco expressivos, o que já se fizera notar, embora pouco claramente, no horizonte C, pois, se tais picos foram ainda mais extensos do que aqueles relativos ao Cr, foram também menores que os relativos aos horizontes Bt e Ap, respectivamente.

Chamou atenção a acentuada uniformidade mineralógica, observada em todo o perfil 05, o que está de acordo com outros aspectos já avaliados desses solos (Figura 17, no Apêndice). Provavelmente os vários ciclos de intemperismo, aos quais os solos ou os seus materiais de origem têm se submetido, incumbiram-se de atenuar e não raramente de fazer desaparecer as diferenças mineralógicas, hoje praticamente ausentes (Chapman & Horn, 1968).

Segundo Folk (1968) existem, na composição das rochas sedimentares, feldspatos (5-15%), sílica (10-15%) e minerais de argila (25-35%), o que inclui ilita, esmectita, caulinita, etc. Nessas rochas, a própria disposição do material e posterior consolidação em extratos, camadas, constituem-se em limitação ao avanço dos processos que concorreriam para as alterações químicas e o empobrecimento do sistema (Lepsch, 1975). Isto talvez ajude a explicar a presença, ainda nesses solos, de minerais que, se não equivalem a olivina quanto à predisposição para decomposição, também não estão entre os mais resistentes ao intemperismo.

Os picos identificadores do quartzo, que por vezes aparece0ram nos difratogramas relativos à fração argila, provavelmente deveram-se às imperfeições praticadas na separação das frações silte e argila, em laboratório, embora Hardy (1993) argumente que o quartzo e também rutilo possam concentrar-se residualmente na fração argila, via intemperismo, por meio da quebra de cristais da fração silte fino.

Em geral, os resultados ora observados se assemelham àqueles obtidos por Escobar *et al.* (1973); Lepsch & Buol (1974); Demattê & Holowaychuk (1977) e também Moniz *et al.*

(1995), segundo os quais a caulinita poderia formar-se a partir do intemperismo de um mineral primário como uma mica, ou por intemperismo de minerais secundários quimicamente menos estáveis como vermiculita, ilita e esmectitas, ou poderia também ser herdada do material de origem. Devido às condições ambientais pouco favoráveis à formação e à persistência dos referidos minerais menos estáveis quimicamente, os mesmos quando presentes são em grande parte herdados da rocha de origem.

Com o aumento da profundidade, diminuiu a intensidade do intemperismo, o que implicou uma conjunção de fatores que provavelmente favoreceu a formação e a persistência de minerais micáceos, principalmente, e esmectíticos também. O meio tornou-se menos favorável à formação e à persistência da caulinita.

B.1 - Contribuição da MEV e Microanálise Pontual

A seguir, são apresentados algumas fotomicrografias e alguns espectros pontuais obtidos, respectivamente, ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) e com a microssonda, a partir de amostras de solos dos perfis 01, 02, 03, 04 e 05 estudados.

Observações ao MEV mostraram que, em quase todos os horizontes e perfis, caulinita principalmente, e mica, foram os minerais mais comuns. A Figura 12 representa uma síntese da mineralogia dominante nos solos estudados, em que se verifica uma partícula de mica bem preservada, envolta por material fortemente caulinítico.



Figura 12 - Fotomicrografia eletrônica mostrando uma partícula de mica envolta por um plasma francamente caulinítico, no horizonte Bt do perfil N° 04, estudado.

Alguns pontos isolados em certas amostras exibiram, por vezes, imagens típicas de "ninhos de abelha" (Fitzpatrick, 1993), sugerindo serem domínios de esmectitas, espectativa nem sempre confirmada pelos respectivos espectros pontuais obtidos.

Analisando-se de modo geral tais espectros, verificou-se que os elementos mais freqüentes na grande maiora das amostras foram Si, Al, K e Fe, conforme se apresenta na Figura 13, a qual mostra um espectro pontual bastante representativo da ocorrência dos elementos supramencionados, na maior parte dos horizontes nos perfis.



Figura 13 - Espectro pontual coorrespondente à fotomicrografia eletrônica (Figura 12) anterior. Au e Pd são referentes ao material usado na metalização da amostra. Al, Si, Fe e K são componentes da própria amostra.

Picos de Mg e Ca apareceram com pequena magnitude e pouco freqüentemente em alguns espectros, o que indica que os minerais possuidores de tais elementos em suas estruturas, provavelmente esmectitas representadas por montmorilonita e/ou nontronita, de fato ocorrem nos solos estudados, mas em quantidade e freqüência pouco significativas.

Pseudomorfos de feldspatos envolvidos por material caulinítico também foram observados no horizonte Ap do perfil 02 (Figura 14). Partículas de quartzo, às vezes em estado consideravelmente preservadas, outras vezes exibindo figuras iniciais de dissolução (Figura 15), conforme aquela encontrada em Fitzpatrick (1993), e também intensamente corroídas, ocorreram mais ou menos freqüentemente.

As Figuras 12 a 15, no texto, e de 18 a 21, no Apêndice, indicam que quartzo, feldspatos e micas foram os principais minerais a partir dos quais têm se desenvolvido grande parte daqueles ocorrentes na fração argila dos solos estudados. Conforme Goedert *et al.* (1976) e tam-



Figura 14 - Fotomicrografia eletrônica mostrando um pseudomorfo de feldspato, tendo ao lado e acima, certa quantidade de caulinita, no horizonte Ap do perfil N° 02.

bém Asumadu *et al.* (1988), o quartzo funciona como um tampão, mantendo mais ou me-nos elevada a atividade do ácido silícico na solução do solo, impedindo assim a dessilificação completa do meio, favorecendo à formação e à persistência da caulinita, e bloqueando a formação de gibbsita. Muscovita teria se transformado em caulinita a partir da liberação total do potássio e liberação parcial de sílica, conforme Ahmad & Jones (1969).



Figura 15 - Fotomicrografia eletrônica mostrando, na superfície de um grão de quartzo, figuras iniciais de disolução ou corrosão, no saprólito Cr do perfil N° 05, estudado.

Apesar da ocorrência de outras espécies minerais como micas, esmectitas, vermiculita, etc., ocorreu desde a base do perfil acentuado predomínio de caulinita e mica, conforme foi verificado nos difratogramas de raio x, nas fotomicrografias obtidas com o MEV e comprovado por espectros pontuais obtidos do saprólito Cr de todos os perfis estudados, o que sugere que estes materiais, por serem de natureza sedimentar, já possuem uma matriz predominantemente micácea e caulinítica desde a origem, conforme Folk (1968) e também mencionado por Dechen *et al.* (1993) e Moniz *et al.* (1995).

Analisando-se os cinco perfis, selecionados quanto aos aspectos morfológicos, físicos, químicos e mineralógicos abordados, verificaram-se algumas diferenças, mas também semelhanças que parecem ser o traço marcante entre estes solos. Teores elevados de silte e teores elevados de argila têm sido considerados indicadores de solos pouco desenvolvidos e de solos fortemente desenvolvidos, respectivamente.

Considerando-se os teores de silte, de argila, os valores da razão silte/argila bem como o comportamento de tais atributos desde a base dos perfis até próximo à superfície, verificou-se uma situação aparentemente ambígua. Por um lado, o elevado teor de argila sugere que tais solos encontram-se em avançado estádio de desenvolvimento, e por outro, o teor de silte, também elevado, contrapõe-se a tal idéia. Resende (1982) afirma que teores elevados de silte são próprios de solos pouco desenvolvidos, de onde se percebe que os elevados teores de silte e argila desde a base dos perfis até a superfície nos solos em questão, e a natureza argilo-siltosa da rocha de origem que é certamente a fonte de onde provém boa parte dos referidos materiais, constituíram-se, neste caso, em complicadores quanto ao emprego de tais atributos como indicadores do estádio de desenvolvimento dos solos.

Outros atributos tais como ΔpH , Ki e cor também têm sido considerados para o mesmo fim acima mencionado. Segundo Mekaru & Uehara (1972), a diferença entre o pH (KCl) e pH (H₂O), designada ΔpH , quando positiva, indica que o saldo de cargas elétricas no complexo de troca é também positivo, o que estaria associado a solos fortemente desenvolvidos, sendo a recíproca verdadeira. Lepsch (1989), considerou Ki > 2,0; = 2,0; 2,0 - 0,8 e < 0,8 indicadores de meios esmectíticos, estritamente kandíticos, dominantemente kandíticos e gibbsíticos, respectivamente.

Em todos os horizontes e no saprólito Cr, nos cinco perfis estudados, o Δ pH apresentouse negativo (dados não apresentados) e o Ki igual ou superior a 2,0, tendo variado até o valor 3,9. A cor variou do matiz 10 YR na superfície, para 7,5 YR na subsuperfície, praticamente em todos os perfis, o que, em princípio, se apresentou como contradição às considerações supramencionadas, sendo entretanto aplicável ao caso do perfil 03 e plenamente justificada também nos demais casos pelas explicações apresentadas no ítem 4.1, parágrafos 5, 6 e 7.

No esclarecimento da questão abordada acima, importância considerável tem sido atribuída à composição mineralógica da subfração areia fina e das frações silte e argila. A presença de minerais primários passíveis de serem intemperizados tais como muscovita, biotita, feldspato e clorita, na subfração areia fina, na fração silte, e de minerais como esmectita, mica e vermiculita na fração argila, somada à ausência de gibbsita, ocorrente somente sob completa dessilificação do meio (Demattê, 1988), já permitiria inferir sobre o estádio de desenvolvimento dos cinco perfis estudados. Acrescentando-se a isto outros atributos morfológicos tais como estrutura, consistência, espessura do manto de intemperismo, e aspectos micromorfológicos não menos importantes tais como grau de pedalidade, estrutura do plasma, freqüência de litorrelíquias, pode-se, com grande probabilidade de acerto, afirmar que os solos estudados encontram-se em um estádio mediano de desenvolvimento.

Cabe ressaltar que as considerações feitas acerca do grau de desenvolvimento referem-se aos solos, enquanto o material de origem, de natureza sedimentar, a partir do qual tais solos presumivelmente se desenvolveram, é muito mais antigo, haja vista a posição que as formações geológicas Itararé, Irati e Corumbataí ocupam, segundo o IPT (1981a), na coluna estratigráfica para a bacia sedimentar do Paraná.

4.4 - Distribuição dos Metais Traços e Relações Com as Alterações Mineralógicas

Encontra-se no Apêndice a Tabela 20, contendo os dados completos relativos aos metais traços nos perfis 02, 03 e 04, a partir dos quais foram geradas as curvas de distribuição (Gráficos 05, 06 e 07, no texto), para os respectivos perfis dos solos estudados. Nas Tabelas 21, 22 e 23 também no Apêndice, encontram-se os dados gerais relativos aos diversos parâmetros dos solos e os teores dos metais traços, dados que foram confrontados entre si por meio da análise de correlação de Spearmann.

O Cádmio e o Molibdênio, embora estivesem também entre os metais traços objeto de estudo, não foram considerados para efeito de discussão, pois, os resultados obtidos situaram-se abaixo do limite de detecção do equipamento usado em laboratório para determinação.

4.4.1 - Perfil Nº 02

O Gráfico 05, a seguir, mostra as distribuições dos metais traços em função da profundidade do solo no perfil Nº 02, e na Tabela 10 encontra-se um resumo da análise de correlação de Spearmann aplicada aos dados relativos ao mesmo perfil, tendo sido considerados os índices de correlação obtidos aos níveis de 1 % e 5 % de significância.

Entre todos os elementos estudados, verificou-se no perfil 02 que o teor de Zr praticamente não variou em função da profundidade, mantendo-se quase constante desde a superfície até a base do perfil, conforme se observa no Gráfico 05 acima.

Apesar de apresentar correlações significativas e negativas com areia e pH ao nível de 1 %, a distribuição do Zr parece não ter nenhuma relação com as alterações mineralógicas ocorridas no perfil e nem está associada a nenhum outro parâmetro normalmente relacionado à dinâmica dos metais traços no ambiente solo.



Gráfico 05 - Distribuição dos metais traços em função da profundidade do solo no perfil N^{0} 02 em que se destaca, principalmente, o comportamento errático apresentado pelo Mn e Co.

As distribuições do Mn e do Co foram semelhantes entre si e marcadas por grande irregularidade, alternando-se aumentos e diminuições de proporções diferentes com o aumento da profundidade, destacando-se em cada curva três picos de máximos nas profundidades de 30-35 cm, 75-80 cm e de 135-140 cm, sendo em cada caso o pico intermediário o de maior magnitude, ou seja, onde foi registrado o maior teor de cada elemento.

Oscilações a parte, observou-se que as distribuições de Mn e Co seguiram, em linhas gerais, ainda que irregularmente, o padrão de distribuição comum à maioria dos metais traços, qual seja, de redução nos teores com o aumento da profundidade, conforme verificaram Lund & Fobian (1991), Swennen & Van der Sluys (1998) e Li *et al.* (2000). Distribuição irregular dos metais traços

Outros	Metais Pesados									
Parâmetros	Fe	Mn	Со	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Zr	
Areia		0,99							- 0,96	
Argila	0,89				0,98			0,86		
pН		0,97							- 0,89	
Ki		- 0,75								
CTC		- 0,85		- 0,86						
SiO ₂	0,81				0,80					
Al_2O_3	0,93				0,95	0,93	0,93			
Fe ₂ O ₃	0,85				0,95	0,96	0,96	0,82		

Tabela 10 - Resumo da análise de correlação de Spearmann aplicada aos dados relativos ao perfil N° 02, tendo sido considerados os índices de correlação obtidos aos níveis de 1 % e 5 % de significância.

Obs.: os valores escritos em cor verde correspondem às correlações significativas ao nível de 1 %, e os demais valores, às correlações significativas ao nível de 5 %.

em função da profundidade foi creditada por Kleber *et al.* (1998) à variabilidade vertical do material sedimentar, o que não parece ser o caso, pois é grande a homogeneidade do solo sob quase todos os aspectos considerados ao longo do perfil 02 estudado.

O Mn mostrou correlações significativas com os parâmetros areia e pH ao nível de 1 % e com Ki e CTC ao nível de 5 %, sendo negativas as correlações com Ki e CTC.

A correlação positiva entre Mn e areia poderia ser vista, inicialmente, como sendo surpreendente, pois, devido a sua baixíssima superfície específica, esta componente do solo normalmente guarda, com os íons em geral, correlação negativa. Entretanto, um ambiente um pouco mais arejado no perfil do solo, proporcionado pela ocorrência de certa quantidade de areia, poderia ter criado as condições favoráveis à oxidação e à precipitação do Mn (Krauskopf, 1972), ainda que sejam pequenas as quantidades do referido elemento. De outra parte, correlações significativas entre Mn e pH têm sido encontradas por diversos autores, algumas positivas (Davis *et al.*, 1991) e outras negativas (Berthelsen & Steinness, 1995).

A correlação negativa entre Mn e Ki está de acordo com o esperado, pois, se Ki aumenta e Mn diminui, o aumento de Ki = $(SiO_2 / Al_2O_3) \times 1,7$ pode ser entendido como sendo conseqüente do aumento de SiO₂, ou da diminuição do Al₂O₃, ou ainda e, mais provavelmente, da combinação de um pouco das duas coisas, o que seria próprio de meios menos oxídicos, menos intemperizados. Na medida em que os óxidos podem adsorver metais traços em geral (Davis *et al.*, 1991), poderia ocorrer uma diminuição na parte da adsorção do Mn devida aos óxidos de Al (Teutsch *et al.*, 1999), em que pese o fato do Ki elevado ser indicativo de meios mais esmectíticos cujos minerais apresentam também elevada superfície específica e, portanto, elevada capacidade de adsorção de Mn e dos demais metais traços em geral (Kotska *et al.*, 1991).

Quanto à correlação negativa entre Mn e CTC, há também neste caso uma aparente contradição. Senão todos, a maior parte dos metais traços, em suas formas elementares, apresentase como cátion e, portanto, tal elemento guardaria, com a CTC ligada à fração mineral e/ou fração orgânica do solo, correlação positiva. Entretanto, em muitos casos os metais traços apresentam comportamento que aponta em sentido contrário ao esperado inicialmente.

Uma provável explicação para a aparente contradição mencionada acima pode residir na especiação da solução do solo. Afinal, qual é a espécie iônica predominante para cada elemento nos meios naturais ácidos, básicos ou neutros, sob condições de oxidação ou de redução? O que se sabe é que cada espécie iônica interage de forma diferente com a matrix do solo e também com a solução do próprio solo (Meurer, 2000). A indagação apresentada acima é uma questão para a qual ainda não há resposta plenamente conhecida, o que dificulta explicar seguramente a distribuição e a dinâmica dos metais traços nos ambientes naturais.

Um metal traço, ainda que em sua forma elementar seja um cátion, se em certas condições ambientes se apresentar sob a forma de um composto, um óxido com valência negativa, terá o seu comportamento alterado, completamente. O Co, por sua vez, não mostrou correlação significativa com nenhum outro parâmetro entre aqueles com os quais foi confrontado.

Quanto aos teores de Pb e Zn, após uma pequena diminuição do Pb a partir da superfície até a profundidade de 15-20 cm, e do Zn até 30-35 cm, ambos aumentaram contínua e gradualmente até 75-80 cm onde foram obtidos os maiores teores, profundidade a partir da qual se deu uma diminuição gradual até a base do perfil.

O Pb mostrou correlações significativas com Al_2O_3 e Fe_2O_3 ao nível de 1 %. Zn, por sua vez, mostrou correlações significativas com argila e Fe_2O_3 ao nível de 5%.

O aumento dos teores de Pb e Zn, ainda que irregularmente, da superfície até a profundidade de 75-80 cm, comportamento que foi, ao menos em parte, também seguido pelo Ni, contraria a tendência geral para os metais traços, qual seja, de diminuição dos teores com o aumento da profundidade do solo, conforme já foi mencionado. Farquhar *et al.* (1997), entretanto, também verificaram aumento nos teores de metais traços da superfície até certa profundidade, o que foi explicado pela adsorção dos metais aos grupos hidroxílicos aluminol, silanol e grupos ácidos de Lews situados nas arestas, na superfície dos argilominerais.

O contrário do observado acima seria esperado, se for levado em conta que os perfis estudados se encontram em uma região tradicionalmente canavieira do estado de SP, em cujos solos têm sido aplicadas, ao longo dos anos ou décadas de monocultura, adubações químicas na implantação, reforma e/ou manutenção dos canaviais, por meio da qual alguns metais traços estariam sendo aportados ao solo, o que faria se manifestar, principalmente, na porção superior do solo onde é também maior o teor de matéria orgânica. Não foi o que se verificou, ao menos no que diz respeito aos dois elementos em questão.

Os mais elevados teores dos óxidos nos horizontes $Bt_1 e Bt_2$ certamente estão associados ao acentuado aumento no teor de argila nestes horizontes (efeito quantitativo da fração argila). São numerosas as referências em literatura, relacionando os metais traços aos minerais de argila e também aos óxidos de Fe, Al e outros (McBride, 1978; Katial & Sharma, 1991; Hindel *et al.*, 1996; Ma & Uren, 1998; Teutsch *et al.*, 2001), de onde se deduz que as distribuições do Pb e Zn também foram influenciadas pelo aumento do teor de argila no horizonte Bt.

Os teores de Cr, Ni, Fe e Cu aumentaram, embora de forma irregular (os dois primeiros principalmente), até a profundidade de 75-80 cm a partir de onde passaram a diminuir gradualmente até a base do perfil.

O Cr apresentou correlação significativa e negativa apenas com CTC, enquanto o Ni apresentou correlações significativas com Al_2O_3 e Fe_2O_3 ao nível de 1 %. O Fe apresentou correlações significativas com os parâmetros argila e Al_2O_3 ao nível de 1 %, e com SiO₂ e Fe_2O_3 ao nível de 5 %. O Cu, por sua vez, apresentou correlações significativas com argila, Al_2O_3 , Fe_2O_3 e Fe, todos ao nível de 1 %, e com SiO₂ ao nível de 5 %.

O aumento dos teores de Cr, Ni, Fe e Cu da superfície até 75-80 cm de profundidade e a diminuição a partir dessa camada, além de não ter havido correlação significativa entre os referidos metais traços e os minerais observados na fração areia fina, mas com os óxidos de Fe e Al, indicam que as distribuições destes metais traços parecem pouco influenciadas por alterações mineralógicas inerentes aos minerais primários e/ou secundários, mas principalmente por alterações quantitativas ao nível da fração argila no horizonte Bt.

Senão toda a distribuição observada ao longo do perfil, ao menos os picos de máximos a 75-80 cm de profundidade estão associados ao acentuado aumento no teor de argila (Krauskopf, 1972; Angelidis & Grimanis, 1989; Palumbo *et al.*, 2000), em que predomina a caulinita, embora tenha sido constatada pela difração de raios x, a ocorrência de esmectitas e de minerais interestratificados no horizonte Bt e nos horizontes subjacentes.

O mencionado acima parece, ao menos no perfil 02, fazer sentido para a grande maioria dos metais traços em questão, pois, dos nove elementos considerados, sete deles (Fe, Mn, Pb, Cr, Cu, Co e Ni) apresentaram respectivamente os teores máximos a 75-80 cm abaixo da superfície, profundidade em que, pela descrição morfológica do perfil do solo, corresponde ao horizonte Bt, que é um horizonte naturalmente enriquecido em argila.

4.4.2 - Perfil Nº 03

O Gráfico 06, na página seguinte, mostra a distribuição dos teores de metais traços em função da profundidade do solo no perfil 03 estudado.

O teor de Zr manteve-se constante desde a superfície até 105-110 cm de profundidade, de onde passou a diminuir ligeiramente até 150-155 cm, tendo aumentado em seguida até 164-170 cm, de onde voltou a diminuir até 195-200 cm, profundidade em que o teor obtido foi semelhante àquele observado a 315-320 cm, na base do perfil.

O Zr apresentou correlação significativa e negativa somente com o índice Ki ao nível de 5 %, conforme Tabela 11 na página 59.

A distribuição dos teores de Zr parece relacionada com o índice Ki, pois além da correlação significativa entre eles, observou-se que os comportamentos de ambos os parâmetros apresentaram certa semelhança em função da profundidade (vide Tabela 22, no Apêndice), ou seja, os teores de Zr bem como os valores de Ki diminuíram a partir da superfície, tendo sido registrado um valor mínimo exatamente no horizonte Bt onde foi máximo o acúmulo de argila, além do que a dependência entre os dois parâmetros foi comprovada pela correlação significativa e negativa obtida ao nível de 5 %.

Mn, Co e Ni apresentaram distribuições semelhantes entre si, sendo as variações mais expressivas observadas no intervalo comprendido entre 105-110 cm e 195-200 cm de profundidade, em cujo limite inferior, os teores foram semelhantes àqueles obtidos a 315-320 cm, na base do perfil, e também aos obtidos na superfície.



Gráfico 06 - Distribuição dos metais traços em função da profundidade do solo no perfil N° 03 em que se destaca, principalmente, o comportamento errático apresentado pelo Mn, Co e Ni.

O observado quanto às distribuições do Mn e Co, somado à ocorrência dos maiores teores bem como dos menores teores dos referidos metais traços dentro de um intervalo de profundidade em que o acúmulo de argila foi máximo, indica que tal aumento no teor de argila ao nível do horizonte Bt não explica as variações dos teores de Mn e Co. A rigor, nenhum dos parâmetros confrontados com os dois elementos mencionados acima acompanhou as suas distribuições, não servindo, portanto, para dar suporte ao comportamento irregular apresentado pelos mesmos. Tais observações se aplicam também ao Ni, cuja distribuição não seguiu a tendência comum aos metais traços, qual seja, de diminuição dos teores com o aumento da profundidade, conforme o observado por Li &

Outros	Metais Pesados									
Parâmetros	Fe	Mn	Со	Cr	Си	Ni	Pb	Zn	Zr	
Ki							- 0,88		- 0,84	
CTC							0,95			
C.O.								- 0,93		
Opacos										
Zircão										
Rutilo						3				
Calcedônia										

Tabela 11 - Resumo da análise de correlação de Spearmann aplicada aos dados relativos ao perfil N° 03, tendo sido considerados os índices de correlação obtidos aos níveis de 1 % e 5 % de significância.

Obs.: os valores escritos em cor verde correspondem às correlações significativas ao nível de 1 %, e os demais valores, às correlações significativas ao nível de 5 %.

& Shuman (1996) e Wilcke & Kaupenjohan (1998), mas seguiu comportamentos semelhantes aos do Mn e Co, e diferentes dos demais elementos.

Os teores de Fe, Zn e Cu apresentaram distribuições semelhantes entre si e também semelhantes às distribuições do Mn, Co e Ni, diferindo desses pela magnitude acentuadamente menor nas variações dos teores observados entre 105-110 e 195-200 cm de profundidade.

O Fe e o Cu não mostraram correlações significativas com nenhum dos parâmetros com os quais foram confrontados. O Zn, por sua vez, mostrou correlação significativa e negativa apenas com C.O. ao nível de 1 %.

A distribuição dos teores do Zn em função da profundidade do solo, bem como a correlação significativa desse metal traço com o teor de carbono orgânico, está de acordo com o que tem sido observado por diversos autores (Hooda & Alloway, 1998; Teutsch *et al.*, 1999; Meurer, 2000), para as quais, a tese da especiação da solução do solo parece uma explicação ao menos razoável. Entretanto, a constância dos teores de Zn até 105-110 cm de profundidade, ao mesmo tempo em que outros parâmetros normalmente associados ao Zn mostraram comportamento bastante diferente do apresentado por aquele metal traço, indica haver, nesse caso, pouca ou nenhuma relação entre o Zn e os tais parâmetros com ele supostamente associados.

O Pb e o Cr apresentaram distribuições aproximadamente semelhantes entre si em quase todo o perfil, sendo entretanto, diametralmente diferentes entre 120-125 cm e 195-200 cm de profundidade. Neste intervalo, os teores de Pb aumentaram gradualmente e depois voltaram a diminuir, tendo passado por um ponto de máximo a 120-125 cm da superfície; os teores do Cr, por sua vez, se distribuíram de maneira completamente oposta. No limite inferior do intervalo, os teores dos dois elementos tornaram-se praticamente iguais, divergindo apenas nas duas amostras subseqüentes obtidas a 195-200 cm e 315-320 cm de profundidade. Pb mostrou correlações significativas apenas com o índice Ki e com CTC, aos níveis de 5 % e 1 %, respectivamente, sendo negativa a correlação com o primeiro parâmetro mencionado, resultados que, pelos argumentos e considerações já apresentados, podem ser aceitos como normais. O Cr, por sua vez, não mostrou correlação significativa com nenhum parâmetro entre aqueles com os quais foi confrontado.

4.4.3 - Perfil Nº 04

No perfil 04, devido a alguns índices de correlação obtidos ao nível de 5 % terem apresentado valores muito baixos, foram considerados apenas aqueles ao nível de 1 %.

O Fe distribuiu-se de maneira praticamente constante ao longo do perfil (Gráfico 07) e apresentou correlações significativas com areia, C.O., Ki e CTC, sendo negativas as correlações com os dois primeiros parâmetros mencionados, conforme Tabela 12.

A correlação negativa do Fe com areia está de acordo com o esperado, pois, areia se compõe essencialmente por SiO₂, e porque é uma fração granulométrica com baixíssima superfície especifica



Gráfico 07 - Distribuição dos metais traços em função da profundidade do solo no perfil N^{0} 04 em que se destaca principalmente, o comportamento errático apresentado pelo Cr no horizonte Bt.

e desprovida de cargas elétricas nas arestas e faces, também não retém Fe adsorvido após a liberação do elemento, a partir de outros minerais por meio do intemperismo.

Levando-se em conta a distribuição uniforme do Fe em todo o perfil e a ausência de correlação deste elemento com os chamados componentes minerais do plasma tais como argila e óxidos, a referida distribuição pode está relacionada à alteração de pirita, que é um mineral amplamente distribuído em ambientes sedimentares, pouco ou nada tendo a ver com o acúmulo de Fe residual conseqüente de processos intempéricos ocorrentes na superfície do solo ou mesmo translocado pela água, a partir da superfície do próprio solo.

A correlação negativa do Fe com C.O. faz sentido principalmente se for considerado que a distribuição que hoje se apresenta deveu-se à gênese do Argissolo, ou seja, do horizonte Bt em particular. O desenvolvimento do referido horizonte implica intensa migração de argila a partir da superfície para a subsuperfície, gerando entre os horizontes A e B um acentuado gradiente textural. A migração de material implica também a mobilização de todo o conteúdo relativo à fração argila, embora a análise estatística não tenha acusado correlação entre Fe e argila ou Fe e os demais óxidos. A curva de distribuição do Fe (Gráfico 07) mostra um incremeto muito pequeno, mas contínuo, dos teores com o aumento da profundidade até aproximadamente 2 m, enquanto o C.O. (a matéria orgânica) se concentrou na superfície do solo, diminuindo drasticamente o seu teor com o aumento da profundidade (Tabela 23, no Apêndice).

Outros	Metais Pesados									
Parâmetros	Fe	Mn	Со	Cr	Си	Ni	Pb	Zn	Zr	
Areia	- 0,89	0,79	0,80				- 0,72		- 0,86	
Argila		- 0,71	- 0,65			0,69		0,67		
pН						- 0,67				
Ki	0,63	- 0,68	- 0,90							
CTC	0,84	- 0,76	- 0,75					0,63	0,81	
C.O.	- 0,91	0,88	0,81				- 0,76	- 0,70	- 0,92	
SiO ₂		- 0,79					0,62			
Al_2O_3		- 0,77					0,67			
Fe ₂ O ₃		- 0,68				0,67		0,70		
TiO ₂						0,86				
Opacos					- 0,74					
Estaurolita			- 0,74							
Muscovita		0,80								
Calcedônia		0,80								
H/G		0,80								

Tabela 12 - Resumo da análise de correlação de Spearmann aplicada aos dados relativos ao perfil N° 04, tendo sido considerados apenas os índices de correlação obtidos ao nível de 1 % de significância.

A areia comportou-se de maneira semelhante ao C.O., ou seja, os teores foram maiores na superfície em conseqüência da migração de argila (lescivagem, gênese do horizonte Bt) e praticamente desapareceram nas amostras obtidas na base do perfil.

A correlação positiva do Fe com Ki apresentou-se como contradição ao esperável. $Ki = (SiO_2 / Al_2O_3) \times 1,7$. Logo, se o teor de Fe aumenta é porque o teor de SiO₂ aumentou ou porque o teor de Al_2O_3 diminuiu. Entretanto, é amplamente conhecido que os teores de Fe aumentam com o intemperismo, com a redução de SiO₂. Argumentação semelhante poderia ser desenvolvida para o caso da CTC. Este atributo é uma medida do número de sítios de cargas negativas na matriz do solo, e portanto, tende à diminuição com o intemperismo, condições em que o normal seria observar um aumento dos teores de Fe. Assim sendo, seria esperável que o Fe apresentasse correlação negativa com estes dois atributos do solo.

Não foi encontrada em literatura, nenhuma referência que pudesse dar suporte ao observado, ou ajudar a explicar as correlações ora observadas.

Quanto à distribuição do Zr, há que se destacar apenas uma pequena diminuição do teor deste elemento entre 45-50 cm e 75-80 cm, e depois um pequeno aumento até 105-110 cm de profundidade. No mais, o teor do referido elemento apresentou-se constante ao longo de quase todo o perfil 04 em questão.

O Zr apresentou correlações significativas com CTC, areia e C.O., sendo positiva a correlação com o primeiro parâmetro mencionado.

Conforme o senso comum, o aumento da fração coloidal do solo faz aumentar a capacidade de troca iônica e, portanto, faria aumentar também a capacidade de adsorção dos metais traços em geral (Krauskopf, 1972, Hindel *et al.*, 1996). Assim sendo, tanto a correlação positiva com a CTC quanto à correlação negativa com areia estão de acordo com o considerado acima. Para a correlação negativa, observada entre o Zr e C.O., parece entretanto, faltar argumentos que permitam explicá-la adequadamente.

Pb, Zn e Cu apresentaram também distribuições semelhantes entre si, o que se caracterizou por um aumento pequeno, mas gradual e contínuo até 180-185 cm, profundidade a partir da qual verificou-se um comportamento oposto entre os dois primeiros elementos citados. Enquanto o teor de Pb diminuiu ligeiramente, o teor de Zn aumentou. No limite inferior do referido intervalo, os teores dos dois elementos foram praticamente iguais entre si, o que se repetiu também a 315-320 cm, na base do perfil do solo.

A distribuição do Cu diferiu da distribuição do Zn apenas a 150-155 cm abaixo da superfície, profundidade a partir da qual o seu teor tendeu a uma pequena diminuição até 195-200 cm, cujo valor obtido praticamente se repetiu a 315-320 cm, na base do perfil.

O Pb apresentou correlações significativas com C.O., areia, $SiO_{2e} Al_2O_3$, sendo negativa a correlação com o primeiro parâmetro mencionado.

O Zn apresentou correlações significativas com C.O., argila, CTC e Fe_2O_3 , sendo negativa a correlação com o primeiro parâmetro mencionado. Por sua vez, o Cu apresentou correlação significativa (e negativa) somente com os minerais opacos.

A comparação da curva de distribuição do Pb, com os teores de C.O. constantes da Tabela 23, no Apêndice, mostra que os dois parâmetros se comportaram de forma bastante diferente, o que foi, até certa medida, inesperado, pois o Pb é, segundo Karczewska (1996), um metal traço freqüentemente ligado a fontes antropogênicas de contaminação, porquanto não raramente ocorre associado à matéria orgânica (Li & Shumann, 1996; Hooda & Alloway, 1998).

A grande similaridade entre as curvas de distribuição do Pb e do Fe com o aumento da profundidade sugere que os fatores que influenciaram o comportamento de um elemento, influenciaram também o comportamento do outro elemento. Apesar da diferença considerável em valores absolutos entre ambos, tal similaridade entre as curvas sugere que o Pb acompanhou a distribuição do Fe no ambiente solo, o que foi comprovado pela correlação significativa e positiva entre os dois elementos em questão.

A correlação negativa entre o Pb e areia é normal, estando de acordo com o que verificaram Hooda & Alloway (1998), ou seja, a maior adsorção de Cd e Pb ocorreu em solos com elevados teores de matéria orgânica, argila, CaCO₃, e não em solos arenosos.

A areia é uma fração granulométrica com baixíssima superfície específica, sendo as partículas desprovidas de cargas elétricas superficiais e, portanto, nula a capacidade de adsorção dos metais traços, em geral. Daí o fato de ser negativa a correlação entre o Pb e areia.

Também normais podem ser consideradas as correlações significativas do Pb com SiO_2 e do Pb com Al_2O_3 principalmente, embora sejam freqüentes em literatura referências dando conta de correlações significativas e positivas entre Pb e óxidos de Fe. Teutsch *et al.*

(1999) argumentam que o Al é um dos principais adsorventes de metais traços em meios naturais. Uma vez presente na fração argila, o que é muito comum, é normal que tal elemento (ou o seu respectivo óxido) influencie a distribuição do Pb no ambiente solo.

A correlação negativa do Zn com C.O. divergiu daquilo que, com alguma freqüência, se encontra em literatura, ou seja, Zn positivamente correlacionado com matéria orgânica, principalmente na superfície e imediatamente abaixo, conforme foi observado por Horowitz (1976), Li & Shuman (1996) e Teutsch *et al.* (1999).

A distribuição do Zn, à semelhança do observado também com o Fe e Pb, diferiu da distribuição apresentada pelo C.O. (vide dados na Tabela 23, no Apêndice). Enquanto os teores mais elevados de C.O. ocorreram próximo à superfície, os de Zn mostraram um aumento, ainda que modesto e irregular, mas contínuo, com o aumento da profundidade, sendo mais elevados os teores obtidos na penúltima e na última amostra.

A correlação positiva do Zn com o teor de argila, CTC e Fe₂O₃, está em conformidade com o encontrado em literatura, embora resultados às vezes diferentes, sejam também obtidos.

Quanto ao Cu, a correlação negativa somente com os minerais opacos foi, inicialmente, inesperada, pois o mais comum em literatura é encontrar referências dando conta do Cu ligado à matéria orgânica. Referências sobre o Cu ligado a outros elementos ou materiais adsorventes foram pouco encontradas. Christl & Kretzschmar (2001) verificaram Cu adsorvido principalmente por meio de CE interna à superfície da hematita.

A correlação do Cu, significativa apenas com os minerais opacos, parece pouco, principalmente se for considerado que este metal traço é um dos elementos que formam CE interna com outros materiais adsorventes, ou seja, se liga muito fortemente a diversos materiais com os quais tenderia apresentar correlação positiva, considerações que são aplicáveis também ao caso do Cr, que por sua vez, não apresentou correlação significativa com nenhum outro parâmetro ou elemento entre aqueles considerados.

Apesar das correlações diferentes, com outros elementos também diferentes, levandose em conta a semelhança entre as curvas de distribuições do Pb, Zn e Cu, é provável que os fatores que influenciaram a distribuição de um dos elementos tenham influenciado igualmente as distribuições dos outros dois elementos.

O Ni e o Co apresentaram distribuições, até certa medida, semelhantes entre si, com os teores dos dois elementos se mantendo próximos um do outro em quase todo o perfil, embora uma inversão quanto às distribuições tenha ocorrido a 30-35 cm abaixo da superfície.

A partir da superfície, os teores de Ni apresentaram uma pequena diminuição, enquanto os teores de Co aumentaram ligeiramente até 15-20 cm, profundidade em que a tendência de distribuição dos dois elementos se inverteu, passando os teores de Ni a um aumento comtínuo e gradual até 135-140 cm, a partir de onde diminuíram mais ou menos gradualmente até 180-185 cm, voltando a aumentar em seguida até 195-200 cm, profundidade em que o valor obtido praticamente se repetiu a 315-320 cm, na base do perfil.

Os teores de Co, entretanto, após um aumento quase imperceptível entre 00-05 e 15-20 cm, passaram a diminuir ligeiramente e o fizeram até 60-65 cm, de onde permaneceram constantes até 90-95 cm, aumentando novamente até 105-110 cm. A partir desta profundidade permaneceram constantes até 150-155 cm, de onde voltaram a diminuir até 165-170 cm, permanecendo constantes daí até a base do perfil.

O Ni apresentou correlações significativas com pH, argila, Fe_2O_3 e TiO2, sendo negativa a correlação com o primeiro parâmetro mencionado.

O Co apresentou correlações significativas com areia, C.O., argila, Ki, CTC e estaurolita, sendo positivas as correlações com os dois primeiros parâmetros mencionados.

A correlação positiva do Ni com argila se deve à capacidade que estes materiais apresentam de adsorver metais traços, e o fazem, segundo Meurer (2000), por meio de grupos funcionais situados em suas faces e arestas, com os quais os metais traços formam, nesse caso, CE interna. Huerta-Dias *et al.* (1995) lembram, entretanto, que o Ni inclui-se entre aqueles elementos que formam, com as superfícies adsorventes, CE externa, ligando-se a elas mais fracamente do que seria se o fizessem por meio de CE interna.

A correlação negativa do Ni com pH indica que, se o pH diminui, o teor de Ni aumenta, o que significa que em meios mais ácidos, mais protonados como é o caso no perfil 04, aumentariam tambem os teores de Ni. Logo, a forma iônica do Ni, predominante em meios ácidos, deve ser a aniônica. Portanto, à adsorção à superfície de minerais de argila e/ou dos óxidos de Fe, Al e Mn deve ocorrer por meio de cargas positivas. Tais considerações podem ser estendidas também aos casos das correlações envolvendo Ni, Fe₂O₃ e TiO₂.

A distribuição do Ni foi, em boa medida, influenciada pela distribuição da argila, o que é comprovado não apenas pelo aumento dos teores do referido elemento em profundidades que correspondem ao horizonte Bt (Gráfico 07), mas também pela correlação significativa e positiva observada entre os referidos parâmetros.

A correlação positiva entre Co e areia apresenta-se como sendo de difícil explicação, pois a mesma se contrapõe ao senso comum de que os metais traços, em geral, são retidos à fração mais fina do solo, além do que areia e matéria orgânica são parâmetros que normalmente se comportam de maneira diametralmente opostas.

A correlação positiva com C.O. faz, entretanto, algum sentido. Conforme já foi mencionado, associados à matéria orgânica encontram-se inúmeros sítios de cargas pH-dependentes positivas e/ou negativas aos quais o Co poderia se ligar, dependendo apenas da valência resultante em sua espécie iônica predominante no meio.

Quanto à correlação do Co com CTC, se a mesma é negativa, isto implica que o referido metal traço estaria se comportando como um anion, o que tornaria mais difícil a explicação para a

correlação também negativa entre CO e argila. Nesse caso, a tese inerente à capacidade de redução das partículas de argila por meio de microrganismos do solo provavelmente faça algum sentido, embora talvez não seja suficiente para explicar completamente este resultado ora obtido.

Quanto à correlação negativa entre Co e Ki, tal resultado parece normal pois, sendo $Ki = (SiO_2 / Al_2O_3) \times 1,7$, o teor de Co seria então proporcional ao teor de Al_2O_3 , o que está de acordo com o que é amplamente encontrado em literatura.

Embora o tratamento estatístico tenha acusado a existência de correlação entre Co e C.O., a comparação da curva de distribuição do Co (Gráfico 07), com os teores de C.O. na Tabela 23, no Apêndice, enseja pouca relação entre os dois parâmetros.

No caso do Ni, um aumento um pouco mais visível dos teores entre, 90-95 cm e 180-185 cm de profundidade, sugere ter havido alguma influência do aumento do teor de argila na distribuição deste metal traço, o que não se confirmou pela análise de correlação.

O Cr apresentou uma distribuição em profundidade, que foi no perfil 04, a mais irregular entre todos os elementos estudados. Oscilações mais expressivas de aumento ou de diminuição foram registradas principalmente entre 105-110 e 180-185 cm, intervalo que corresponde em parte ao horizonte Bt, onde foi maior a concentração de argila no perfil.

O Cr não apresentou, entretanto, correlação significativa com nenhum dos parâmetros com os quais foi confrontado.

Importa lembrar que algumas vezes, como conseqüência do processo de podzolização (gênese do horizonte Bt), se desenvolvem no referido horizonte microzonas de redução próximas a outras de oxidação que, em cada caso, poderia alterar consideravelmente a dinâmica de alguns elementos, entre eles o Fe, Mn e Cr, passíveis de tal influência. Segundo Fendorf (1995), o Cr no estado reduzido (Cr^{3+}) é praticamente imóvel e inócuo ao meio; no estado oxidado (Cr^{6+}), entre-tanto, é excepcionalmente móvel e prejudicial aos seres vivos.

A distribuição do Mn apresentou-se em três segmentos distintos. Manteve-se constante entre 00-05 e 15-20 cm, de onde diminuiu abruptamente até 60-65 cm de profundidade, a partir de onde permaneceu constante até a base do perfil.

O Mn apresentou correlações significativas com areia, C.O., muscovita, calcedônia, H/G, argila, Ki, CTC, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, sendo positivas as correlações com os cinco primeiros parâmetros mencionados.

A observação das correlações em conjunto leva a admitir que há casos para os quais não existem, no momento, explicações à luz das informações geradas e/ou daquelas reunidas a partir da bibliografia consultada.

Tomando-se como ponto de partida a correlação negativa entre Mn e CTC, é possível inferir que o Mn, em sua forma iônica predominante no meio, estaria atuando como um anion. Assim sendo, as correlações negativas com argila, Ki, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ se apresentam como sendo de difícil explicação. Apesar do senso comum de que os óxidos apresentem apenas cargas positivas, estudos recentes sobre esses materiais têm mostrado que os mesmos possuem também cargas negativas, ainda que em pequenas proporções, contribuindo assim para a troca catiônica. Também nesse caso, a tese da capacidade de redução das partículas de argila por meio de microrganismos do solo (Huetel *et al.*, 1998; Cooper *et al.*, 2002), talvez faça algum sentido, mas dificilmente explicaria em toda extensão a aparente contradição ora enfocada. Ainda assim, um argumento que explique a correlação negativa entre Mn e CTC provavelmente não serviria para explicar a correlação negativa entre Mn, argila e os óxidos de Si, Al e Fe. O esperado seria que o Mn apresentasse correlação positiva com tais parâmetros. Davis *et al.* (1991) verificaram estreita relação entre Mn e óxidos de Fe e entre Mn e o próprio óxido de Mn. Não foi o que se verificou no presente estudo. Esses são casos de correlações envolvendo parâmetros para os quais faltam argumentos que permitam explicá-los satisfatoriamente.

As correlações entre Mn, C.O. e H/G podem ser explicadas, se de fato a forma predominante do Mn no meio for a aniônica, pois associados a C.O. e a H/G encontram-se indistintamente sítios de cargas pH-dependentes positivas e negativas, ainda que predominem no primeiro material as cargas negativas e no segundo as positivas.

Quanto à correlação positiva do Mn com areia, faz sentido até certa medida. Krauskopf (1972) enfatiza que o Mn é o principal elemento a se precipitar em condições de oxidação. Um meio um pouco mais arenoso criaria então as condições favoráveis à oxidação e à precipitação do Mn, correlacionando-se com o referido elemento positivamente.

Considerando-se que os meios arenosos são virtualmente desprovidos dos metais traços, em geral, e que tais condições são favoráveis à oxidação, pressupõe-se que o Mn seja transportado a partir de outras áreas fontes sujeitas às condições de redução, ainda que temporárias.

Analisando-se no perfil 04 a curva de distribuição do Mn (Gráfico 07), observa-se claramente que o comportamento mostrado pelo referido elemento foi fortemente influenciado pela distribuição do C.O., o que foi comprovado pela correlação positiva entre os dois parâmetros.

Na Tabela 13, abaixo, encontram-se os teores dos metais traços relativos às amostras obtidas na superfície, no meio e na base do perfil, nos três Argissolos estudados.

P/H	Fe	Mn	Со	Cr	Си	Ni	Pb	Zn	Zr
02 - Ap	3,2	0,10	22	52	32	7,8	55	37	181
02 - Bt	5,8	0,14	41	115	66	18,0	106	49	211
02 - Cr	3,0	0,01	11	43	30	10,0	59	50	168
03 - Ap	5,3	0,41	30	54	45	16,0	65	51	151
03 - Bt	6,4	0,29	29	57	51	21,0	82	52	157
03 - Cr	6,7	0,65	36	35	61	17,0	63	59	108
04 - Ap	3,7	0,06	14	76	37	9,8	38	35	116
04 - Bt	4,3	0,01	11	67	41	16,0	65	50	145
04 - Cr	4,3	0,01	11	51	36	15,0	55	56	162

Tabela 13 - Comparação dos teores de metais traços nos Horizontes Ap, Bt e no saprólito Cr, nos perfis 02, 03 04 estudados, sendo Fe e Mn expressos em % e os demais elementos em ppm.

Obs.: P = perfil e H = horizonte.

Analisando-se os dados em conjunto, verificou-se que, em aproximadamente 56 % dos casos, o maior teor de cada um dos metais traços foi obtido em amostra retirada na porção mediana do perfil, ou seja, no horizonte Bt. Nos demais casos, os maiores teores foram obtidos em amostras extraídas na base do perfil, exceto no caso do Fe, Mn e Co no perfil 04, em que os teores obtidos em amostras extraídas na posição mediana e na base do perfil foram iguais, e no caso do Cr, também no perfil 04, em que o maior teor foi obtido em uma amostra extraída no horizonte Ap, o que sugere que a translocação de argila a partir da superfície, acumulando-se no horizonte Bt, teve uma influência considerável quanto à distribução dos metais traços nos perfis, apesar do tratamento estatístico, aplicado aos dados, nem sempre ter acusado correlação significativa entre os teores de argila e os teores dos metais traços.

Comparando-se os três perfis entre si, verificou-se uma certa similaridade, senão entre todos, ao menos entre alguns metais traços no horizonte Ap e no saprólito Cr dos perfis 02 e 04, que são, entretanto, diferentes daqueles obtidos em estratos equivalentes do perfil 03, diferença que foi ainda maior entre os teores obtidos nos horizontes Bt dos perfis 02 e 04, quando comparados com aqueles obtidos no horizonte Bt do perfil 03.

Outro aspecto a ser destacado é que no perfil 03 os teores de Fe foram maiores do que nos perfis 02 e 04, o que se verificou também nos casos do Mn, Co, Cu, Ni e Zn, confirmando a tese de que alguns desses elementos, tais como Mn, Co e Zn seguiram, ao menos em linhas gerais, o comportamento apresentado pelo Fe.

5 - Conclusões

A interpretação e discussão dos resultados obtidos, à luz da metodologia empregada, conduziram às seguintes conclusões:

. Os solos estudados apresentam entre si grande similaridade mineralógica em todo o perfil, caracterizada por claro predomínio do quartzo na subfração areia fina e na fração silte, predominando na fração argila, mica (ilita) e caulinita, onde ocorrem também esmectita e vermiculita, em quantidades menos expressivas, similaridade mineralógica que pode ser creditada ao extenso período de tempo decorrido (tempo geológico), ao longo do qual os materiais litológicos considerados se submeteram a vários ciclos de intemperismo.

. Minerais como feldspatos, micas primárias (notadamente a muscovita) e outros passíveis de serem intemperizados, ainda presentes na subfração areia fina, mesmo em pequenas quantidades e principalmente na base dos perfis, são os materiais a partir dos quais tem se formado boa parte daqueles presentes na fração argila, embora outra parte considerável dos mesmos minerais seja herdada da rocha matriz. A presença de esmectitas, principalmente no horizonte C e no saprólito Cr de alguns perfis, mesmo em pequenas quantidades, sugere que tais estratos constituem microambientes marcados por certo grau de conservação, apesar de todo o intemperismo a que se submeteram ao longo do tempo, ainda que se considere que boa parte dos referidos minerais foi herdada do próprio substrato argilitos e folhelhos.

. A distribuição dos metais traços nos três perfis dos solos estudados diferiu consideravelmente do padrão comum a tais elementos químicos, qual seja, de redução dos teores com o aumento da profundidade, porquanto se conclui que tal distribuição foi influenciada principalmente por fatores atuantes durante a gênese do solo (a gênese do horizonte Bt, particularmente), como a translocação de argila do horizonte superficial (A) para o horizonte subsuperficial (B), vindo a se concentrar neste, e em menor grau por atividades antrópicas ou mesmo o acúmulo de matéria orgânica na superfície, e outros freqüentemente citados como importantes fatores a influenciar a dinâmica dos metais traços no ambiente.

. A julgar pelos teores dos metais traços em geral, e por aqueles encontrados na base dos perfis em particular, conclui-se que a contribuição a partir do substrato argilitos e folhelhos foi modesta se comparada com aquela esperável a partir de rochas ígneas e/ou metamórficas. Portanto, problemas de saúde humana, de outros animais e de nutrição de plantas associados principalmente ao excesso de metais traços, contidos no referido substrato geológico na bacia sedimentar do Paraná, muito provavelmente, não deverão ser registrados, senão por aqueles elementos aportados ao ambiente por meio de fontes antropogênicas.

. Atributos dos solos, tais como areia, argila, pH, CTC, Ki e óxidos influenciaram mais acentuadamente a distribuição dos metais traços nos perfis 02 e 04, enquanto no perfil 03 a distribuição dos referidos metais mostrou-se influenciada também pelos minerais presentes na subfração areia fina, o que praticamente não se verificou nos outros dois perfis.

. Apesar das observações feitas e as respectivas conclusões possíveis, é oportuno ressaltar que o tratamento qualitativo ou no máximo semiquantitativo, aplicado aos minerais encontrados nas subfrações silte e argila, tornou mais difícil verificar com clareza se há ou não relação (ões) entre a distribuição dos metais traços no ambiente solo e as alterações que se processaram ao nível dos referidos minerais supramencionados.

. O desconhecimento acerca das diferentes espécies iônicas e respectivas quantidades, segundo as quais cada elemento ocorre no ambiente, tornou difícil a explicação sobre a distribuição dos metais traços, posto que a forma (a espécie iônica predominante), segundo a qual cada um dos metais traços encontra-se no meio, influencia decisivamente a dinâmica e a distribuição no ambiente, porquanto seria de fundamental importância o estudo sobre a especiação da solução do solo em trabalhos tais como este, em que um dos objetivos principais foi investigar sobre a dinâmica dos metais traços no ambiente solo.

. Por fim, há que se considerar que o conjunto das informações reunidas, a partir da amostragem quanto ao ambiente solo, permite definir um cenário que é, na melhor das hipóteses, um registro instantâneo do referido ambiente, cenário esse que, muito provavelmente, foi e tem sido substancialmente alterado ao longo do tempo, em função das variações dos principais elementos (matéria e energia) que o compõem. Algumas alterações inerentes aos metais traços, que se operaram no ambiente ao longo do tempo, foram às vezes, reversíveis, parcialmente reversíveis ou completamente irreversíveis, influenciando assim de forma diferente, em cada caso, os teores dos metais traços, no passado, bem como nos dias atuais.

Referências Bibliográficas

- AHMAD, N.; JONES, R.L.A. 1969. Plinthaqult of the Ampo Savannas, north Trindad II. Mineralogy and genesis. Soil Science Society of American Proceedings. v 33, n 5, p: 765-768, Sep./Oct.
- ALMEIDA, F.F.M. 1964. *Fundamentos geológicos do relevo paulista*. São Paulo. Instituto Geográfico e Geológico. p 169-263, (Boletin 41)
- ALMEIDA, J.R. 1979. *Cronocromosequência de solos originados de rochas pelíticas do grupo Bambuí.* Viçosa: 150 p. Dissertação (M.S.) Universidade Federal de Viçosa.
- ANGELIDIS, P.; GRIMANIS, T. 1989. Heavy metal pollution of soils and crops in Northern Bohemia. *Apllied Geochemistry*. v 11, n 7. p: 77-80.
- ASUMADU, K.; GILKES, R.J.; ARMITAGE, T.M.; CHURCHUWARD, M. 1988. The effects of chemical weathering on the morphology and strength of quartz grains an exemple from S.W. *Journal of Soil Science*. v 39, n 3, p: 375-383.
- BERTHELSEN, B.O.; STEINNES, E. 1995. Accumulation patterns of heavy metals in soil profiles as affected by forest clear-cutting. *Geoderma*. v 66, n 7, p: 01-14.
- BRANTLEY, S.L.; LIERMANN, L. 2002. Microbial extraction of Ni, Mo and Fe micronutrients from earth materials. *Goldschmidt Conference Abstract*.
- BRASIL. 1960. Comissão de Levantamento de Solos e Clima. Rio de Janeiro: 365 p. (Boletim Técnico, 12).
- BRASIL, PROJETO RADAM. 1983. Folhas SF.23/24, Rio de Janeiro/Vitória; geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra. Rio de Janeiro: Projeto Radam. 780 p.
- BRINDLEY, J.K.; BROWN, O.P. 1961. *Minerals identification for x ray difration*. New York: John Wiley & Sons, 452 p.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. 1986. *Métodos de Análises Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico do Estado de São Paulo*. Campinas: Instituto Agronômico, 94 p. (Boletim Técnico, 106).
- CAMOBRECO, V.J.; RICHARDS, B.K.; STEENHUIS, T.S.; PEVERLY, J.H.; McBRIDE, B.M. 1996. Movement heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns. *Soil Science*. v 161, n 11, p: 740-750.
- CHAGAS, C.S.; CURI, N.; DUARTE, M.N.; MOTTA, P.E.F.; LIMA, J.M. 1997. Orientação das camadas de rochas metapilíticas pobres na gênese de Latossolos sob cerrado. *Pesquisa Agropecuária Brasileira.* v 32, n 5, p: 539-548. Maio.

- CHAPMAN, S.L.; HORN, M.E. 1968. Parent material uniformity and origin of silt soils in northwest Arkansas based on zirconiun-titaniun contents. *Soil Science Society of American Proceedings*. v 32, n 2, p: 265-271,
- CHRISTL, I.; KRETZSCHMAR, R. 2001. Interaction of copper and fulvic acid at the hematitewater interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v 65, n 20, p: 3435-3442.
- CHRISTL, I.; MILNE, C.J.; KINNIBURGH, D.G.; KRETZSCHMAR, R. 2001. Relating ion binding by fuvic and humic acids to chemichal composition and molecular size: II. Metal binding. *Environmental Scince Technology*. V 35. p: 2512-2517.
- CIFUENTES, F.R; LINDEMANN, W.C.; BARTON, L.L. 1996. Chromium sorption and reduction in soil with implications to bioremediation. *Soil Science*. v 161, n 4, p: 233-241.
- CLEMENTE, C.A. 1982. Mineralogia e granulometria dos Latossolos da bacia do ribeirão do Lobo (Brotas, Itirapina-SP). Piracicaba. 96 p. Dissertação (Ms). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".
- COOPER, C.; NEAL, A.; PICARDAL, F. 2002. Effect of sediment mineralogy on microbiologically induced (DMRB) changes in divalent metal speciation. *Goldschmidt Conference Abstract*. p. A 151.
- CULLERS, R.L. 1994. The controls on the major and trace element variation of shales, siltstones and sandstones of pennsylvanian-permian age from uplifted continental blocks in Colorado to platform sediment in Kansas, USA. *Geochimica et.Cosmochimica Acta*. v 58, n 22, p: 4955- 4972.
- CULLERS, R.L.; BOCK, B,; GUIDOTTI, C. 1997. Elemental distributions and neodymium isotopic compositions of silurian metasediments, western Maine, USA: redistribution of the rare earth elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v 61, n 9, p: 1847-1861.
- CURI, N.; FRANSMEYER, D.P. 1984. Toposequence of oxisols from the central plateau of Brazil. *Soil Science Society of American Journal*. v 48, n 2, p: 341-346, Mar./Apr.
- DAEMON, R.F.; QUADROS, L.P. 1970. Bioestratificação e Neopaleozóico da bacia do Paraná.In: *Congresso Brasileiro de Geologia*. Brasília. Anais. p. 359-412.
- DAVIS, A.; OLSEN, R.L.; WALKER, D.R. 1991. Distribution of metals between water and entrained sediment in streams impacted by acid mine discharge, Clear Creek, Colorado, USA. *Applied Geochemistry*. v 6, n 2, p: 333-348.
- DECHEN, S.C.F. 1979. *Caracterização e mineralogia de solos desenvolvidos de folhelhos e arenito. Piracicaba.* 253 p. Tese (Doutorado). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

- DECHEN, S.C.F.; DEMATTÊ, J.L.I.; MARCONY, A. 1993. Caracterização e micromorfologia de Podzólicos e Cambissolos desenvolvidos de folhelhos da formação Corumbataí, no Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. v 17, n 1, p: 99-107, jan./abr.
- DE LA TORRE, A.M.C.; TESSIER, A. 2002. Cadmium deposition and mobility in the sediments of an acidic oligotrophic lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v 66, n 20, p: 3549-3562.
- DEMATTE, J.L.I. 1988. *Manejo de solos ácidos dos trópicos úmidos, região amazônica*. Campinas: Fundação Cargill, 215 p.
- DEMATTE, J.L.I.; HOLOWAYCHUK, N. 1977. Solos da região de São Pedro, Estado de São Paulo. II- Mineralogia. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. v 1, n 2, p: 99-103, mai./jul.
- DEMATTE, J.L.I.; MONIZ, A.C.; PESSOTI, J.E.S. 1977. Solos originados de sedimentos do grupo geológico Estrada Nova, Município de Piracicaba, I. Análise mineralógica quantitativa da fração argila. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. v 1, n 1, p: 43-47, jan./abr.
- DHILLON, K.S.; DHILLON, S.K. 1999. Adsorption-desorption reactions of selenium in some soils of India. *Geoderma*. v 93, n 7, p: 19-31.
- EMBRAPA EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. 1979. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Súmula da X Reunião Tecnica de Levantamento de Solos. Rio de Janeiro: 83 p. (Série miscelania, 1).
- EMBRAPA EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. 1988. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. *Critérios para distinção de classes de solos e fases de unidades de mapeamento; normas em uso pelo SNLCS*. Rio de Janeiro: 67 p. (Série Documentos, 11)
- EMBRAPA EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 1997. *Manual de métodos de análise de solo*. Rio de Janeiro: Embrapa / Cnps. 212 p (Série Documentos, 01)
- EMBRAPA EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. 2006. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília: Embrapa / Produção de Informação. 412 p.
- ESCOBAR, E.H.; DEMATTÊ, J.L.I.; MONIZ, A.C. 1973. Gênese e classificação de alguns solos da bacia do ribeirão Tijuco Preto, Município de Rio das Pedras, SP. I. Análise mine-ralógica quantitativa da fração argila. *Bragantia*. v 32, n 2, p: 93-115, fev.
- FARQUHAR, M.L.; VAUGHAN, D.J.; HUGHES, C.R.; CHARNOCK, J.M.; ENGLAND, K.E.R. 1997. Experimental studies of the interaction of aqueous metal cations with mineral substrates: lead, cadmium and copper with perthite feldspar, muscovite and biotite. *Geochimica et Cosmoquimica Acta*. v 61, n 15, p: 3051-3064.
- FENDORF, S.E. 1995. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*. v 67, n 4, p: 55-71.
- FITZPATRICK, E.A. 1993. Soil microscopy and micromorphology. New York: John Wiley, 304 p.
- FU TAI WU. 1981. Minerais pesados das seqüências arenosas paleozóica e mesozóica no centro-leste do Estado de São Paulo. São Paulo, 78 p. Dissertação (M.S.) - Universidade de São Paulo.
- GOEDERT, W.J.; SYERS, J.K.; COREY, R.B. 1976. Relações caulinita-quartzo-gibbsita em solos desenvolvidos de basaltos no Rio Grande do Sul. *Congresso Brasileiro de Ciência do Solo*. Campinas, p: 495-498.
- HARDY, M. 1993. Influence of geogenesis and pedogenesis on clay mineral distribution in northern Vietnan soils. *Soil Science*. v 156, n 5, p: 336-345, May.
- HINDEL, R.; SCHALICH, J.; DE VOS, W.; EBBING, J.; SWENENN, R.; Van KEER, I. 1996. Vertical distribution of elements in overbank sediment profiles from Belgium, Germany and the Netherlands. *Journal of Geochemical Exploration*. v 56, n 3, p: 105-122.
- HIRNER, A.V.; KRITSOTAKIS, K.; TOBSCHALL, H.J. 1990. Metal-orgnic associations in sediments - I. Comparison of unpolluted recent and ancient sediments and sediments affected by anthropogenic pollution. *Applied Geochemistry*. v 5, n 3, p: 491-505.
- HOODA, P.S.; ALLOWAY, B.J. 1998. Cadmiun an lead sorption behaviour of selected English and Indian soils. *Geoderma*. v 84, n 3, p: 121-134.
- HOROWITZ, A. 1978. A geoquímica do molibdênio nos solos da zona litoral mata de Pernambuco. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*. v 13, n 1, p: 73-91.
- HOROWITZ, A.; DANTAS, H.S. 1976. Geoquímica dos elementos menores nos solos de Pernambuco.IV. Zinco na zona litoral-mata. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*. v 11, n 3, p: 27-35.
- HUERTA-DIAS, M.A.; TESSIER, A.; CARIGNAN, R. 1998. Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freswater sediments. *Applied Geochemistry*. v 13, n 5, p: 213-233.
- HUETTEL, M.; ZIEBIS, W.; FORSTER, S.; LUTHER, G.W. 1998. Advective transport affecting metal and nutrient distributions and interfacial fluxes in permeable sediments. *Geoquimica et Cosmoquimica Acta*. v 62, n 4, p: 613-631.

- HUGHES, J.C.; BROWM, G. 1979. A cristallinity index for soil kaolins and its reation to parent rock, climate and soil maturity. *Journal of Soil Science*. v 30, n 3, p: 557-563. May./Jun.
- IPT INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. 1981 a. Mapa geológico do Estado de São Paulo, escala 1 : 500 000. São Paulo. IPT / DMGA. v 1.
- IPT INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. 1981 b. Mapa geomorfológico do Estado de São Paulo, escala 1 : 500 000. São Paulo. IPT / DVGA. v 1.
- JACKSON, M.L. 1969. Soil chemical analysis: advanced course. Madison: University of Wisconsin. 894 p.
- JAKOVLJEVIC, M.D.; KOSTIC, N.M.; STEVANOVIC, D.; BLAGOJEVIC, S.; WILSON, M.J.; MARTINOVIC, L.J. 1997. Factors influencing the distribution of heavy metals in the alluvial soils of the Velika Morava river valley, Serbia. *Applied Geochemistry*. v 12, n 6, p: 637-642.
- JENNY, H. 1941. *Factors of soil formation; a system of quantitative pedology*. New York: McGraw-Hill, 281p.
- JING-SHENG, L.; DAVISON, W.; HARPER, M. 1993. Trace metal sorption by natural particles and coarse colloides. *Cosmoquimica et Geochimica Acta*. v 63, n 11, p: 1661-1670.
- JOHNSON, D.L.; WATSON-STEGNER, D. 1987. Evolution model of pedogenesis. *Soil Science*. v 143, n 5, p: 349-366, May.
- KAMPF, N.; KLAMT, E. 1978. Mineralogia e gênese de Latossolos (Oxisols) e solos Pdzólicos da região Nordeste do planalto Sul-Riograndense. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. v 2, n 1, p: 68-73, jan./abr.
- KARCZEWSKA, A. 1996. Metal species distribution in top and sub-soil in an area affected by copper smelter emissions. *Applied Geochemistry*. v 11, n 7, p: 35-42.
- KATIAL, J.C.; SHARMA, B.D. 1991. Dtpa-extractable and total Zn, Cu, Mn and Fe in Indian soils and their association with some soil properties. *Geoderma*. v 49, n 7, p: 165-179.
- KILMER, V.J.; ALEXANDER, L.T. 1949. Methods of making mecanical analysis of soils. *Soil Science*. v 68, n 1, p: 15-24.
- KLEBER, A.; MAILÄNDER, R.; ZECH, W. 1998. Stratigraphic approach to alteration in menerals soils: the heavy metal example. *Soil Science Society of American Journal*. v 62, n 6, p: 1647-1650.
- KOTSKA, J.E.; WU, J.; NEALSON, K.H.; STUCKI, J.W. 1999. The impact of structural Fe (III) reduction by bacteria on the surface chemistry of smectite clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* v 63, n 22, p: 3705-3713.

KRAUSKOPF, K.B. 1972. Introdução à geoquímica. São Paulo. Ed Polígono. 311 p.

- KRONBERG, B.I.; NESBITT, H.W. 1981. Quantification of weathering, soil geochemistry and soil fertility. *Journal of Soil Science*. v 32, n 3, p: 453-459, Sept.
- KRUMBEIN, W.C.; PETTIJOHN, F.J. 1938. *Manual of sedimentary petrography*. Applenton-Century Crofts, New York: 549 p.
- LEMOS, R.C.; SANTOS, R.D. 1996. *Manual de descrição e coleta de solo no campo*. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 83 p.
- LEPSCH, I.F. 1975. *Investigations in a oxisol-ultisol toposequence in a São Paulo State, Brazil.* Raleigh. North Carolina, 163 p. Thesis (Ph.D.) - North Carolina State University.
- LEPSCH, I.F. 1989. Soil landscape relation in basaltic soils at innisfail, north Queensland. Canberra: CSIRO, Division of Soils, 39 p. (Report 103)
- LEPSCH, I.F.; BUOL, S.W. 1974. Investigations in a oxisol-ultisol toposequence in São Paulo, Brazil. *Soil Science Society of American Proceedings*. v 34, n 3, p: 491-496, May/Jun.
- LI, Z.; SHUMAN, L.M. 1996. Heavy metal movement in metal-contaminated soil profiles. *Soil Science*. v 161, n 10, p: 656-666.
- LI, X.; WAI, O.W.H.; LI, Y.S.; COLES, B.J.; RAMSEY, M.H.; THORNTON, I. 2000. Heavy metal distribution in sediment profiles of the pearl river estuary, south China. *Applied Geochemistry*. v 15, n 7, p: 567-581.
- LINDSAY, W.L. 1979. Chemical equilibria in soil. New York: John Wiley & Sons. 447 p.
- LUND, U.; FOBIAN, A. 1991. Pollution of two soils by arsenic, chromiuum and copper, Denmark. *Geoderma*. v 49, n 5, p: 83-103.
- LUZ, L.R.Q.P.; SANTOS, M.C.D.; MERMUT, A.R. 1992. Pedogênese em uma toposequência do semiárido de Pernambuco. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. v 16, n 5, p: 95-102, ago./set.
- MA, Y.B.; UREN, N.C. 1998. Transformations of heavy metals added to soil application of a new sequential extraction procedure. *Geoderma*. v 84, n 5, p: 157-168.
- MALAVOLTA, E. 1976. *Manaul de química agrícola. Nutrição de plantas e fertilidade do solo*. São Paulo. Ed Agronômica Ceres. 528 p.
- MARCONY, A. 1973. *Mineralogia de solos das séries Anhumas, Cruz Alta e Ibitiruna. Piracicaba.* Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz". v 30, p: 185-202.
- MARCONY, A. 1974. *Mineralogia de solos das séries Paredão Vermelho, Ribeirão Claro e Saltinho, do município de Piracicaba, SP*. Piracicaba. Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz". v 31, p: 403-418.

- McBRIDE, M.B. 1978. Retention of Cu²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ and Mn²⁺ by amorphous alumina. *Soil Science Society of American Journal*. v 42, n 1, p: 27-31.
- McBRIDE, M.B. 1994. *Environmental chemistry of soils*. New York: Oxford University Press. 406 p.
- McBRIDE, M.B.; RICHARDS, B.K.; STEENHUIS, T.; RUSSO, J.J.; SAUVE, S. 1997. Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. *Soil Science*. v 162, n 7, p: 487-500.
- MEKARU, T.; UEHARA, G. 1972. Anion adsorption in ferruginous tropical soils. *Soil Scince Society of American Proceedings*. v 36, n 1, p: 296-300.
- MEURER, E.J. (editor). 2000. Fundamentos de química do solo. Porto Alegre: Gênesis. 174 p.
- MEZZALIRA, S. 1964. *Grupo Estrada Nova*. In: Geologia do Estado de São Paulo. São Paulo: Instituto Geográfico e Geológico. 63-84, sm. (Boletim 41).
- MEZZALIRA, S. 1965. Descrição geológica e geográfica das folhas de Piracicaba e São Carlos, S.P. São Paulo: Instituto Geográfico e Geológico. 41p. (Boletim 43).
- MILNE, G. 1935. Some suggeted units for classification and mapping, particulary for East African soils. Berlin. *Soil Research*. v 4, n 3, p: 183-198.
- MONIZ, A. C. 1996. Evolução de conceitos no estudo da gênese de solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. v 20, n 8, p: 349-362, abr./jun.
- MONIZ, A.C.; BUOL, S.W. 1982. Formation of an oxisol-ultisol transition in São Paulo, Brazil:
 I. Double-water flow model of soil development. *Soil Science Society of American Journal*. v 46, n 6, p: 1228-1233, Nov./Dec.
- MONIZ, A.C.; OLIVEIRA, J.B.; CURI, N. 1995. Mineralogia da fração argila de rochas sedimentares e de solos da folha de Piracicaba-SP. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. v 19, n 3, p: 375-385, set./dez.
- MUGGLER, C.C.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; LIMA, J.M. 1996. Carcterísticas pedológica de ambientes agrícolas nos chapadões do rio Corrente, sudoeste da Bahia. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v 31, n 3, p: 121-132, março.
- MURPHY, J.; RILEY, J.P. 1962. A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. *Analytical Chemical Acta*, v 27, p: 31-36.
- NETLETON, W.D.; FLACH, K.W.; BRASHER, B.R. 1969. Argillic horizons without clay skins. *Soil Science Society of American Proceedings*. v 33, n 1, p: 121-125.

- NISKAVAARA, H.; REIMANN, C.; CHEKUSHIN, V. 1996. Distribution and pathwais of heavy metals and surphur in the vicinity of the copper-nickel smelters in nikel and Zapoljarnij, Kola peninsula, Russia, as revealed by different sample média. *Applied Geochemistry*. v 11, n 5, p: 25-34.
- OLIVEIRA, J.B.; JACOMINE, P.K.T.; CAMARGO, M.N. 1992. *Classes gerais de solos do Brasil*. Jaboticabal: Funep, 201 p.
- OLIVEIRA, J.B.; PRADO, H. 1989. Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de *Carta pedológica semidetalhada do Estado de São Paulo; quadrícula de Piracicaba* São Paulo, Coordenadoria de Pesquisa Agropecuária, Campinas: Instituto Agronômico.
- OLIVEIRA, J.B.; RESENDE, M.; CURI, N. 1991. Caracterização e classificação de Latossolos variação una e de solos afins da região de Guaíra-SP. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. v 15, n 2, p: 207-218, maio/ago.
- OLIVEIRA, T.S.; COSTA, L.M.; CRUZ, C.D.; HORN, A.H. 1999. Metais pesados como indicadores de materiais de origem em uma topolitosseqüência do triângulo mineiro, Estado de Minas Gerais. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*. v 34, n 8, p: 1451-1465.
- OMETTO, J.C. 1989. *Registros e estimativas de parâmetros meteorológicos da região de Piracicaba, SP*. Piracicaba. FEALQ, 76 p.
- PALUMBO, B.; ANGELONE, M.; BELLANCA, A.; DAZZI, C.; HAUSER, S.; NERI, R.; WILSON, J. 2000. Influence of inheritance and pedogenesis on heavy metal distribution in soils of Sicily, Italy. *Geoderma*. v 95, n 2, p: 247-266.
- PENTEADO, M.M. 1976. *Geomorfologia do setor centro-ocidental da depressão periférica paulista*. São Paulo: Universidade de São Paulo. 86 p. (Série Teses e Monografias, 22)
- PEREZ FILHO, A.; DONZELLI, J.L.; LEPSCH, I.F. 1980. Relação solos geomorfologia em várzea do Rio Moji Guaçu (SP). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. v 4, n 3, p: 181-187, set/dez.
- PETRI, S. 1964. *Grupo Tubarão*. *In: Geologia do Estado de São Paulo*. São Paulo. Instituto Geográfico e Geológico. p: 56-63. (Boletim, 41)
- PETTIJOHN, K.J. 1941. Persistency of heavy minerals and geologyc age. *Jornal of Geology*. v 49, n 3, p: 610-625.
- PETTIJOHN, F.J. 1949. Sedimentary rocks. New York. Harper. 526 p.
- PHILLIPS, D.H.; AMMONS, J.T.; LEE, S.Y.; LIETZKE, D.A. 1998. Deep weathering of calcareous sedimentary rock and redistribution of iron and manganese in soil and saprolite. *Soil Science*. v 163, n 1, p: 71-81.

RAIJ, B. van. Avaliação da fertilidade do solo. 1987. Piracicaba-SP: Patafos. 142 p.

- RAIJ, B. van.; QUAGGIO, J.A. 1983. *Métodos de análise de solos para fins de fertilidade*.Campinas: Instituto Agronômico. 31 p. (Boletim Técnico, 81)
- RAIJ, B. van.; VALADARES, J.M.A.S. 1974. Análise dos elementos maiores de rochas, argilas e solos. Campinas: Instituto Agronômico. 32 p. (Boletim Técnico, 16)
- RANZANI, G. 1976. *Subsídios à geografia de Piracicaba*. Piracicaba: Instituto Histórico e Geográfico. 79 p.
- RANZANI, G.; FREIRE, D.; KINJO, T. 1966. *Carta de solos do município de Piracicaba-SP*. Piracicaba: ESALQ, Centro de Estudos de Solos. 85 p.
- RESENDE, M. 1982. Pedologia. Viçosa: U.F.V. Imprensa Universitária. 100 p.
- RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S.B.; CORREA, G.F. 1995. *Pedologia: base par distinção de ambientes*. Viçosa: NEPUT. 304 p.
- RIETRA, R.P.J.; HIEMSTRA, T.; Van RIEMSDIJK, W.H. 1999. The relationship between molecular structure and ion adsoprtion on variable charge minerals. *Geoquimica et Cosmoquimica Acta*. v 63, ns 19/20, p: 3009-3015.
- ROCHA-CAMPOS, A.C. 1967. The Tubarão group in the Brazilian portion of the Paraná basin. *In: International Simposium on Gondwana Stratigraphy and Paleontology. 1, Mar del Plata, Proceedinsg..."Problems in brazilian gondwana geology*". Curitiba: Instituto de Geociências da Universidade Federal do Paraná. p.27-95.
- SCATOLINI, F.M.; MONIZ, A.C. 1992. Influência do material de origem, do lençol freático surgente e da posição topográfica nos solos de uma encosta em Mococa (SP). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. v 16, n 3, p: 379-388. set./dez.
- SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Ed.) 1977. Minerals in soil environments. Madison: *Soil Science Society of America*. p: 145-176.
- SILVA, C.R. (Edtor) 2006. Geologia médica no Brasil: efeitos dos materiais e fatores geológicos na saúde humana, animal e meio ambiente. Rio de Janeiro. CPRM / Serviço Geológico do Brasil. 220 p.
- SPOSITO, G. LUND, L.J.; CHANG, A.C. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge. I: Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in soils phases. *Soil Science Society of American Journal*. v 46, p: 260-264.
- SWENNEN, R.; VAN der SLUYS. 1998. Zn, Pb, Cu and As distribution patterns in overbank and medium order stream sediment samples: their use in exploration and environmental geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*. v 65, n 12, p: 27-45.

- TEUTSCH, N.; EREL, Y.; HALICZ, L.; BANIN, A. 2001. Distribution of natural and anthropogenic lead in mediterranean soils. *Geoquimica et Cosmoquimica Acta*. v 65, n 17, p: 2853-2864.
- TEUTSCH, N.; EREL, Y.; HALICZ, L.; CHADWICK, O.A. 1999. The influence of rainfall on metal concentration and behavior in the soil. *Geoquimica et Cosmoquimica* Acta. v 63, n 21, p: 3499-3511.
- VETTORI, L. 1969. *Métodos de análises do solo*. Rio de Janeiro. Ministério da Agricultura. Divisão de Pedologia e Fertilidade do Solo. 24 p. (Boletim Tecnico, 7).
- VIANA, V.M.; PINHEIRO, L.A.F.V. 1997. Conservação da biodiversidade em fragmentos florestais. *In: II Simpósio Sobre Ecologia e Manejo de Fragmentos Florestais*. Piracicaba-SP. p: 25-63.
- VIDAL-TORRADO, P.; LEPSCH, I.F. 1993. Morfogênese dos solos de uma topossequência com transição B latossólico Btextural sobre migmatitos em Mococa (SP). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. v 17, n 1, p: 109-119, mai/ago.
- WALKLEY, A.; BLACK, J.A. 1934. An examination of the Degtjareff Method for determining soil organic matter and proposed modification on the chromic acid titration method. Beltimore. *Soil Science*. v 37, p: 29-38.
- WILCKE, W.; KAUPENJOHANN, M. 1998. Heavy metal distribution between soil aggregate core and surface fractions along gradients of deposition from the atmosphere. *Geoderma*. v 83, n 5, p: 55-66.
- XIANG, H.F.; TANG, H.A.; YING, Q.H. 1995. Transformation and distribution of forms of zinc in acid, neutral and calcareous soils China. *Geoderma*. v 66, n 4, p: 121-135.
- YOUNG, L.B; HARVEY, H.H. 1992. The relative importance of manganese and iron oxides and organic matter in the sorption of trace metals by surficial lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v 56, v 5, p: 1175-1186.

Apêndice

DESCRIÇÃO DOS PERFIS DE SOLOS ESTUDADOS

Perfil Nº 01 - 16/04/04

A - DESCRIÇÃO GERAL

CLASSIFICAÇÃO - Argissolo Amarelo Distrófico A moderado Tb textura média a argilosa fase floresta mesófila semidecídua relevo suave ondulado.

UNIDADE DE MAPEAMENTO - PV-3+PV-9.

LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO E COORDENADAS - Confluência da estrada vicinal que liga Mombuca ao Arraial de São Bento, com a estrada (de terra batida) que liga a fazenda "Olhos d'Água" (em Mombuca) a Rio das Pedras, a aproximadamente 7,0 km de Mombuca - SP, lado direito, 22° 56' LS, 47° 38' LW.

SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL - Descrito e coletado em barranco de corte de estrada, em terreno com aproximadamente 5 % de declividade, sob cana-de-açúcar.

ALTITUDE - 590 m.

LITOLOGIA - Sedimentos argilosos, arenitos finos e folhelhos da formação Itararé.

FORMAÇÃO GEOLÓGICA - Itararé.

CRONOLOGIA - Carbonífero superior.

MATERIAL ORIGINÁRIO - Produto de alteração dos materiais supramencionados no ítem litologia.

PEDREGOSIDADE - Não pedregosa.

ROCHOSIDADE - Não rochosa.

RELEVO LOCAL - Plano a suave ondulado.

RELEVO REGIONAL - Suave ondulado.

EROSÃO - Laminar ligeira.

DRENAGEM - Bem drenado.

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA - Floresta mesófila semidecídua.

USO ATUAL - Cana-de-açúcar.

CLIMA - Mesotérmico úmido subtropical.

DESCRITO E COLETADO POR - Élcio José do Nascimento.

B - DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

Ap 0,00 - 0,20 m; bruno-claro-acinzentado (10 YR 6/3, úmido) e bruno-amareladoescuro (10 YR 4/4, seco); franco-arenosa; moderada a fraca, média a pequena granular e grãos simples; macio, muito friável, não plástico e não pegajoso; transição plana e gradual.

- E 0,20 0,35 m; bruno muito claro-acinzentado (10 YR 7/3, úmido) e bruno-amarelado (10 YR 5/4, seco); franco-arenosa; moderada a fraca, pequena, granular e grãos simples; ligeiramente duro, muito friável, não plástico e não pegajoso; transição plana e gradual.
- Bt₁ 0,35 0,52 m; bruno-forte (7,5 YR 5/6, úmido e 7,5 YR 4/6, seco); argilo-arenosa; moderada a forte, média, blocos angulares; cerosidade pouca a comum e moderada; duro, friável a firme, plástico e pegajoso; transição plana e difusa.
- Bt₂ 0,52 0,97 m; bruno-forte (7,5 YR 5/6, úmido e 7,5 YR 4/6, seco); argilo-arenosa; moderada a forte, média e pequena, blocos angulares e blocos subangulares; cerosidade abundante e forte; duro, friável a firme, plástico e pegajoso; transição plana e difusa.
- BC 0,97 1,22 m; bruno forte (7,5 YR 5/8, úmido e 7,5 YR 4/6, seco); argilosa; moderada, média, blocos angulares; cerosidade comum e moderada; muito duro, friável, plástico e pegajoso; transição plana e difusa.
- CB 1,22 1,45 m; bruno (7,5 YR 5/4, úmido e 7,5 YR 4/4, seco); argilosa; moderada a fraca, média, blocos angulares; cerosidade comum e fraca; ligeiramente duro a duro, muito friável, plástico e pegajoso; transição plana e gradual.
- C 1,45 1,82 m⁺; Bruno (7,5 YR 5/4, úmido e 7,5 YR 4/4, seco); argilo-siltosa; mode-rada a fraca, média, blocos angulares; cerosidade comum e fraca; ligeiramente duro, muito friável, plástico e pegajoso.
- **RAÍZES** Comuns médias e finas em A e E; poucas finas em Bt_1 e Bt_2 ; ausentes em BC, CB e C.

- Comum poros médios e pequenos em Ap e E; pequenos e muito pequenos em Bt₁, Bt₂
 e BC; poucos poros muitos pequenos em CB e C.
- Discreta ocorrência de mosqueado no topo de Bt; manchas róseo-cinza-claro sobre fundo bruno-amarelado em BC e CB.

Per	fil Nº 01		Fra	ções Gra	nulomé	t ricas (g.k	g ¹)		Razôes	
Horiz	Profund.		A	r e i	a		Silte	Argila		es C/A
(Simb)	(m)	MGros	Grossa	Media	Fina	MFina	-	-	AF/AG	5/ A
Ap	0,00 - 0,20	0,0	6,0	133	336	186	239	100	3,76	2,39
Е	0,20 - 0,35	0,0	5,0	127	350	211	211	96	4,25	2,20
$Bt_{.1}$	0,35 - 0,52	1,0	7,0	97	218	143	152	382	3,44	0,40
Bt.2	0,52 - 0,97	0,0	3,0	64	216	161	186	370	5,63	0,50
BC	0,97 - 1,22	0,0	2,0	54	175	145	226	398	5,71	0,57
CB	1,22 - 1,45	0,0	3,0	40	113	97	241	506	4,88	0,48
С	1,45 - 1,82	0,0	2,0	20	60	92	346	480	6,91	0,72
Cr	$1,82^{+}$	1,0	3,0	5	17	32	500	442	5,44	1,13

Tabela 14 - Resultados analíticos, complementares a descrição morfológica de campo, relativos ao perfil Nº 01.

Continuação da Tabela Acima

	рН			ses Trocáv	eis (cmol	/kg)	S	<i>Al</i> . ³⁺	H^++Al^{3+}	CTC
H_2O	KCl	CaCl ₂	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K ⁺	Na^+	-	•••••	. (cmol/kg)	•••••
6,70	6,10	6,00	2,50	1,50	0,25	0,15	4,40	0,10	0,90	5,30
5,80	5,10	5,10	1,10	0,70	0,20	0,02	2,02	0,20	1,20	3,22
4,50	3,80	3,80	2,40	0,80	0,57	0,04	3,81	2,30	7,00	10,81
4,40	3,70	3,70	1,80	0,80	0,12	0,04	2,76	3,90	10,50	13,26
4,70	3,80	3,60	1,10	0,90	0,12	0,05	2,17	6,80	16,30	18,47
4,30	3,70	3,50	0,60	0,90	0,17	0,08	1,75	9,80	27,40	29,15
4,30	3,70	3,50	0,50	0,90	0,21	0,09	1,70	10,50	30,00	31,70
4,40	3,60	3,60	0,70	1,00	0,42	0,05	2,17	13,50	35,10	37,27

Complemento da Tabela Acima

V	M	P	С.О.		Ataque		Índ	ices		
(%	<i>(o</i>)	$mg.kg.^{-1}$	g.kg. ⁻¹	SiO ₂	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO ₂	MnO	Ki	Kr
83,02	2,22	21,10	9,0	20	12,7	4,6	2,8	-	2,68	2,17
62,73	9,01	8,00	7,0	18	10,2	3,5	3,3	0,2	2,55	2,46
35,25	37,64	3,00	10,0	122	102,5	18,7	4,1	0,1	2,02	1,81
20,81	58,56	2,00	9,0	142	120,3	19,6	4,7	-	2,01	1,82
11,75	75,81	2,00	6,0	156	120,3	22,0	4,5	-	2,20	1,97
6,00	84,85	3,00	7,0	196	133,1	25,9	4,5	-	2,50	2,23
5,36	86,07	1,00	5,0	233	138,2	20,8	3,5	-	2,87	2,61
5,82	86,15	3,00	7,0	250	120,3	27,2	3,7	-	3,53	3,09

Perfil Nº 02 - 21/06/04

A - DESCRIÇÃO GERAL

CLASSIFICAÇÃO - Argissolo Amarelo Alítico A moderado Tb textura argilosa a muito argilosa fase floresta mesófila semidecídua relevo ondulado a forte ondulado.

UNIDADE DE MAPEAMENTO - PV - 9.

LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO E COORDENADAS - Barranco do antigo leito da estrada de ferro que ligava Piracicaba a Santa Bárbara d' Oeste, a aproximadamente 5,0 km de Tupi, SP, lado direito, 22° 46' LS, 47° 33' LW.

SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL - Descrito e coletado em barranco de corte de estrada de ferro, no terço superior de uma encosta com aproximadamente 15 % de declividade, sob cana-de-açúcar.

ALTITUDE - 620 m.

LITOLOGIA - Cobertura neocenozóica, colúvio argiloso e folhelhos da formação Itararé.

FORMAÇÃO GEOLÓGICA - Itararé.

CRONOLOGIA - Carbonífero superior.

MATERIAL ORIGINÁRIO - Produto de alteração dos colúvios argilosos e folhelhos da formação Itararé.

PEDREGOSIDADE - Não pedregosa.

ROCHOSIDADE - Não rochosa.

RELEVO LOCAL - Forte ondulado

RELEVO REGIONAL - Forte ondulado.

EROSÃO - Laminar ligeira.

DRENAGEM - Bem drenado.

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA - Floresta mesófila semidecídua.

USO ATUAL - Cana-de-açúcar.

CLIMA - Mesotérmico úmido subtropical.

DESCRITO E COLETADO POR - Élcio José do Nascimento.

B - DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA.

- Ap 0,00 0,18 m; bruno-escuro (10 YR 3/3, úmido) e bruno-acinzentado (10 YR 5/2, seco); franco-argilosa; moderada a forte, média, blocos subangulares e granulares; duro, friável, plástico e pegajoso; transição plana e gradual.
- E 0,18 0,36 m; bruno-amarelado escuro (10 YR 4/6, úmido) e amarelo-brunado (10 YR 6/6, seco); franco-argilosa; moderada a forte, média, blocos subangulares; duro a muito duro, friável a firme, plástico e pegajoso; transição plana e gradual.

- Bt₁ 0,36 0,82 m; bruno-forte (7,5 YR 5/6, úmido e 7,5 YR 5/8, seco); muito argilosa, forte, média, blocos angulares; cerosidade comum e moderada; muito duro, firme, plástico e pegajoso; transição plana e difusa.
- Bt₂ 0,82 1,21 m; vermelho-amarelado (5 YR 4/6, úmido e 5 YR 5/6, seco); muito argilosa; forte, média e pequena, blocos angulares e subangulares; cerosidade comum e moderada; muito duro, friável a firme, plástico e pegajoso; transição plana e gradual.
- BC 1,21 1,40 m; vermelho (2,5 YR 4/8, úmido e 2,5 YR 5/8, seco); argilosa; moderada, média e pequena, blocos angulares; cerosidade pouca e fraca; ligeiramente duro, friável, plástico e pegajoso; transição plana e gradual.
- C 1,40 1,70 m⁺; vermelho (2,5 YR 5/6, úmido e 2,5 YR 5/8, seco); argilo-siltosa; moderada a fraca, pequena, blocos subangulares; ligeiramente duro, friável, plástico e pegajoso.
- **RAÍZES** Poucas grossas, comuns médias e finas em Ap; comum finas em E e Bt₁; raras finas em Bt₂.

- Muitos poros médios e pequenos em Ap e E; comuns poros pequenos em Bt₁; poucos poros muito pequenos em Bt₂ e BC.
- Presença de poucos nódulos ou concreções de Fe com diâmetro entre 05 e 10 mm em Bt.
- Predomínio do fundo vermelho com manchas amareladas de contorno indefinido, em BC.

Perj	fil Nº 02		Frações Granulométricas (g.kg ⁻¹)									
Horiz	Profund.		A	r e i	a		Silte	Argila	Kaza	Des		
(Simb)	(<i>m</i>)	MGros	Grossa	Media	Fina	MFina	-	-	AF/AG	S/A		
Ар	0,00 - 0,18	4,0	24,0	55,0	171,0	73,0	414,0	259,0	2,94	1,60		
Е	0,18 - 0,36	9,0	20,0	37,0	137,0	76,0	452,0	269,0	3,23	1,68		
Bt _{.1}	0,36 - 0,82	3,0	9,0	15,0	57,0	40,0	240,0	633,0	3,59	0,38		
Bt.2	0,82 - 1,21	3,0	10,0	15,0	59,0	43,0	253,0	617,0	3,64	0,41		
BC	1,21 - 1,40	10,0	36,0	12,0	44,0	49,0	315,0	534,0	1,60	0,59		
С	1,40 - 1,70	1,0	3,0	3,0	18,0	44,0	483,0	448,0	8,86	1,08		
Cr	$1,70^{+}$	0,0	0,1	1,5	2,0	4,0	567,4	425,0	3,75	1,34		

Tabela 15 - Resultados analíticos, complementares a descrição morfológica de campo, relativos ao perfil Nº 02.

Continuação da Tabela Acima

	рН			ses Trocá	veis (cmo	l/kg)	S	<i>Al</i> . ³⁺	<i>H</i> ⁺ + <i>Al</i> ³⁺	CTC
H_2O	KCl	CaCl ₂	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K ⁺	Na^+	-	••••••	. (cmol/kg)	
5,10	4,20	4,40	2,60	1,30	0,31	0,02	4,23	0,80	4,30	8,53
4,90	4,00	4,00	1,40	0,60	0,13	0,02	2,15	1,60	5,10	7,25
4,80	3,90	4,00	1,50	0,80	0,17	0,04	2,51	3,90	10,20	12,71
4,80	3,90	3,90	0,60	0,80	0,18	0,06	1,64	4,60	15,00	16,64
4,80	3,80	3,80	0,50	0,70	0,24	0,08	1,52	8,10	25,00	26,52
4,70	3,80	3,80	0,40	0,60	0,28	0,09	1,37	9,30	28,00	29,37
4,60	3,70	3,70	0,60	0,70	0,30	0,04	1,64	9,50	28,50	30,14

Complemento da Tabela Acima

V	т	P	С.О.		Ataque		Índ	ices		
(9	%)	mg.kg. ⁻¹	g.kg. ⁻¹	SiO ₂	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO ₂	MnO	Ki	Kr
49,59	15,90	6,00	13,0	88,0	71,9	22,9	9,1	0,3	2,08	1,73
29,66	42,67	3,00	7,0	109,0	77,0	25,3	8,2	0,5	2,14	1,99
19,75	60,84	3,00	5,0	245,0	187,1	44,0	9,9	-	2,23	1,93
9,86	73,72	4,00	2,0	256,0	192,2	72,8	9,8	0,2	2,26	1,82
5,73	84,20	2,00	2,0	239,0	182,0	36,2	7,9	0,1	2,23	1,98
4,66	87,16	2,00	3,0	264,0	183,6	29,6	6,3	-	2,44	2,22
5,44	85,28	4,00	7,0	238,0	158,1	26,4	5,7	-	2,56	2,31

A - DESCRIÇÃO GERAL

CLASSIFICAÇÃO - **Argissolo Vermelho Eutrófico** A moderado Tb textura média/argilosa fase floresta mesófila semidecídua relevo ondulado.

UNIDADE DE MAPEAMENTO - PE.

LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO E COORDENADAS - Estrada de terra batida que liga Arraial de São Bento a Saltinho (desvio a direita logo após as últimas casas do Arraial) a aproximadamente 1,5 km do centro do Arraial, Saltinho - SP, 22° 55' LS, 47° 44' LW.

SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL - Descrito e coletado em barranco de corte de estrada, no terço superior de uma encosta com aproximadamente 15 % de declividade, sob cana-de-açúcar.

ALTITUDE - 600 m.

LITOLOGIA - Argilitos, folhelhos e camadas de sílex da formação Irati.

FORMAÇÃO GEOLÓGICA - Irati.

CRONOLOGIA - Permiano superior.

MATERIAL ORIGINÁRIO - Produto de alteração dos argilitos e folhelhos da formação Irati.

PEDREGOSIDADE - Não pedregosa.

ROCHOSIDADE - Ligeiramente rochosa.

RELEVO LOCAL - Ondulado.

RELEVO REGIONAL - Ondulado.

EROSÃO - Laminar ligeira.

DRENAGEM - Bem drenado.

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA - Floresta mesófila semidecídua.

USO ATUAL - Cana-de-açúcar.

CLIMA - Mesotérmico úmido subtropical.

DESCRITO E COLETADO POR - Élcio José do Nascimento.

B - DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

- Ap 0,00 0,24 m; bruno-avermelhado-escuro (5 YR 3/3, úmido e 5 YR 3/4, seco);
 franco-argilosa; moderada a forte, média, granular e grumosa; ligeiramente duro,
 friável, plástico e pegajoso; transição plana e difusa.
- AB 0,24 0,62 m; bruno-avermelhado-escuro (5 YR 3/2, úmido e 5 YR 3/3, seco); argilosa; forte, média e pequena, blocos subangulares e blocos angulares; cerosidade pouca e fraca; duro a muito duro, friável a firme, plástico e pegajoso; transição plana e difusa.

- Bt 0,62 0,92 m; bruno-avermelhado-escuro (2,5 YR 3/4, úmido) e vermelho-amarelado (2,5 YR 4/6, seco); argilosa a muito argilosa; forte, média e pequena, blocos angulares; cerosidade comum e moderada; duro a muito duro, friável, plástico a muito plástico e pegajoso; transição plana e difusa.
- BC 0,92 1,29 m; bruno-avermelhado-escuro (2,5 YR 3/3, úmido) e bruno-avermelhado (2,5 YR 4/4, seco); argilosa; moderada a fraca, pequena, blocos angulares; cerosidade pouca e fraca; ligeiramente duro, friável, plástico e pegajoso, transição plana e gradual.
- C 1,29 1,68 m⁺; bruno-avermelhado-escuro (2,5 YR 3/3, úmido e 2,5 YR 3/3, seco); argilosa a muito argilosa cascalhenta; fraca, pequena, blocos subangulares, ligeiramente duro, friável, plástico e pegajoso.
- **RAÍZES** Muitas médias e finas em Ap e AB; poucas finas e muito finas em Bt; ausentes em BC e C.

- Muitos poros médios e pequenos em Ap; comuns poros pequenos e muito pequenos em AB e Bt.
- Comum a ocorrência de concreções ferruginosas do tipo "chumbinho" com diâmetro entre 1 e 5 mm, em AB.
- Em Bt "chumbinhos" são menos freqüentes que em AB; presença de "bonecas" de silex de formas e tamanhos variáveis cuja freqüência é maior em BC.
- Horizonte C exibe grande heterogeneidade em que se inclui bonecas e lentes de sílex entremeados com camadas de argilitos, alem de considerável acúmulo de manganês.

Perj	fil Nº 03		Frações Granulométricas (g.kg ⁻¹)							A
<i>Horiz</i>	Profund.		I	Arei	а		Silte	Argila	Ka	zoes
(Simb)	(<i>m</i>)	MGros	Grossa	Media	Fina	MFina	-	-	AF/AC	i S/A
Ap	0,00 - 0,24	2,0	15,0	48,0	141,0	62,0	391,0	341,0	3,12	1,15
AB	0,24 - 0,62	2,0	12,0	37,0	97,0	43,0	337,0	471,0	2,75	0,72
Bt _.	0,62 - 0,92	1,0	7,0	23,0	71,0	36,0	271,0	591,0	3,45	0,46
BC	0,92 - 1,29	2,0	10,0	23,0	76,0	34,0	282,0	573,0	3,14	0,49
С	1,29 - 1,68	13,0	22,0	24,0	45,0	28,0	271,0	597,0	1,24	0,45
Cr	$1,68^{+}$	2,0	12,0	23,0	69,0	63,0	415,0	416,0	3,57	1,00
Continua	ção da Tabe	la Acima								
	pН		Bas	es Trocáv	eis (cmol/	kg)	S	<i>Al</i> . ³⁺	<i>H</i> ⁺ + <i>Al</i> ³⁺	CTC
H_2O	KCl	CaCl ₂	<i>Ca</i> ²⁺	Mg^{2+}	K ⁺	Na ⁺	-	((cmol/kg) .	•••••
5,50	4,70	4,90	5,90	1,40	0,12	0,13	7,55	0,20	3,50	11,05
5,90	5,00	5,10	8,50	2,20	0,10	0,19	10,99	-	2,50	13,49
6,00	5,10	5,20	8,00	2,40	0,10	0,15	10,65	0,10	2,10	12,75
6,00	5,30	5,20	6,40	1,90	0,10	0,13	8,53	0,10	2,30	10,83
6,10	5,20	5,40	6,00	3,30	0,14	0,16	9,60	-	2,00	11,60
5,9	5,00	5,20	4,20	2,70	0,14	0,21	7,25	0,10	1,90	9,15
Complen	nento da Tal	oela Acima	a							
V	m	Р	С.О.		Ataque	Sulfúrico	$(g.kg^{-l})$,	Índi	ces
(·%)	mg.kg. ⁻¹	g.kg. ⁻¹	SiO ₂	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO ₂	MnO	Ki	Kr
68,33	2,58	6,00	16,0	101,0	82,4	101,1	8,1	0,0	2,08	1,17
81,47	0,00	5,00	10,0	187,0	158,0	113,0	10,7	-	2,01	1,38
83,53	0,93	10,00	7,0	158,5	136,5	117,3	8,3	0,0	1,97	1,27
78,76	1,16	17,00	5,0	207,0	168,3	109,0	9,6	-	2,09	1,47
82,76	0,00	12,00	4,0	218,0	158,1	120,8	11,4	-	2,34	1,57
79,23	1,36	11,00	4,0	150,0	99,4	108,8	9,4	-	2,56	1,51

Tabela 16 - Resultados analíticos, complementares a descrição morfológica de campo, relativos ao perfil Nº 03.

Perfil Nº 04 - 26/06/04

A - DESCRIÇÃO GERAL

CLASSIFICAÇÃO - **Argissolo Amarelo Alítico** A moderado Ta textura argilosa fase floresta mesófila semidecídua relevo suave ondulado.

UNIDADE DE MAPEAMENTO - PV- 7.

LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO E COORDENADAS - Estrada vicinal que liga Rio das Pedras a Saltinho a aproximadamente 5,0 km de Saltinho - SP, lado esquerdo, 22° 51' LS, 47° 39' LW.

SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL - Descrito e coletado em barranco de corte de estrada, em terreno suave ondulado a ondulado com aproximadamente 8 % de declividade, sob cana-de-açúcar.

ALTITUDE - 615 m.

LITOLOGIA - Argilitos, siltitos e folhelhos da formação Corumbataí e cobertura neocenozóica. FORMAÇÃO GEOLÓGICA - Corumbataí.

CRONOLOGIA - Permiano superior.

MATERIAL ORIGINÁRIO - Produto de alteração dos materiais supramencionados no ítem litologia.

PEDREGOSIDADE - Não pedregosa.

ROCHOSIDADE - Não rochosa.

RELEVO LOCAL - Suave ondulado a ondulado.

RELEVO REGIONAL - Suave ondulado.

EROSÃO - Laminar ligeira.

DRENAGEM - Bem drenado.

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA - Floresta mesófila semidecídua.

USO ATUAL - Cana-de-açúcar.

CLIMA - Mesotérmico úmido subtropical.

DESCRITO E COLETADO POR - Élcio José do Nascimento.

B - DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA.

- Ap 0,00 0, 20 m; preto (10 YR 2/1, úmido) e cinzento muito escuro (10 YR 3/1, seco);
 franco-argilo-arenosa; forte, média e grande, granular; ligeiramente duro, friável,
 plástico e pegajoso; transição plana e gradual.
- AB 0,20 0,38 m; bruno-amarelado-escuro (10 YR 3/6, úmido e 10 YR 4/6, seco); francoargilo-arenosa; forte, média, blocos subangulares, pequena e muito pequena granular; duro a muito duro, friável a firme, plástico e pegajoso; transição plana e difusa.

- Bt₁ 0,38 0,70 m; bruno (7,5 YR 4/4, úmido) e bruno-forte (7,5 YR 4/6, seco); argilosa; forte, média e pequena, blocos angulares; cerosidade pouca e fraca; duro a muito duro, friável, plástico a muito plástico e pegajoso a muito pegajoso; transição plana e difusa.
- Bt₂ 0,70 1,08 m; bruno-forte (7,5 YR 4/6, úmido e 7,5 YR 5/6, seco); muito argilosa; forte, média e pequena, blocos angulares; cerosidade comum e moderada; duro a muito duro, friável, plástico a muito plástico e pegajoso, transição plana e gradual.
- BC 1,08 1,30 m; bruno-forte (7,5 YR 4/6, úmido e 7,5 YR 4/6, seco); argilosa; moderada, média e pequena, blocos angulares; cerosidade comum e moderada; ligeiramente duro a duro, friável a muito friável, plástico a muito plástico e pegajoso a muito pegajoso, transição plana e gradual.
- C 1,30 1,74 m⁺; bruno-oliváceo (2,5 Y 4/4, úmido) e bruno-oliváceo-claro (2,5 Y 5/4, seco); argilosa; moderada, pequena, blocos angulares; ligeiramente duro, friável, plástico e pegajoso.
- **RAÍZES** Comuns médias e finas em Ap e AB; poucas finas e muitos finas em Bt; ausentes nos demais horizontes.

- Comuns poros médios em Ap e AB; muitos poros pequenos em Bt e BC.
- Concreções ferruginosas do tipo "chumbinho" com diâmetro entre 5 e 10 mm, no Bt e no BC.

Perj	fil Nº 04		Frações Granulométricas (g.kg ⁻¹)								
Horiz	Profund.		A	r e i	а		Silte	Argila	Razo	Des	
(Simb)	(<i>m</i>)	MGros	Grossa	Media	Fina	MFina	-	-	AF/AG	S/A	
Ар	0,00 - 0,20	2,0	10,0	70,0	268,0	133,0	234,0	283,0	4,89	0,83	
AB	0,20 - 0,38	1,0	7,0	60,0	271,0	128,0	234,0	299,0	5,87	0,78	
Bt.1.	0,38 - 0,70	3,0	5,0	40,0	156,0	82,0	196,0	518,0	4,96	0,38	
Bt.2	0.70 - 1,08	1,0	5,0	40,0	144,0	77,0	146,0	587,0	4,80	0,25	
BC	1,08 -1,30	3,0	5,0	44,0	164,0	90,0	181,0	513,0	4,88	0,35	
С	1,30 - 1,74	0,0	3,0	17,0	75,0	49,0	292,0	564,0	6,20	0,52	
Cr	$1,74^{+}$	0,0	1,0	1,0	7,0	12,0	550,0	429,0	9,50	1,28	

Tabela 17 - Resultados analíticos, complementares a descrição morfológica de campo, relativos ao perfil Nº 04.

Continuação da Tabela Acima

	рН			ses Trocá	veis (cmo	l/kg)	S	<i>Al</i> . ³⁺	<i>H</i> ⁺ + <i>Al</i> ³⁺	CTC
H_2O	KCl	CaCl ₂	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K ⁺	Na^+	-		(cmol/kg)	
4,80	4,00	4,20	4,50	2,10	0,32	0,17	7,09	0,80	6,60	13,69
4,90	3,90	4,10	3,20	1,10	0,14	0,18	4,62	0,70	4,60	9,22
4,40	3,80	3,80	1,60	1,00	0,14	0,13	2,87	4,90	19,20	22,07
4,60	3,80	3,470	0,80	0,90	0,12	0,11	1,93	5,50	20,80	22,73
4,50	3,70	3,80	0,80	0,90	0,11	0,19	2,00	4,80	16,00	18,00
4,40	3,60	3,70	0,70	1,70	0,17	0,19	2,76	9,40	28,00	30,76
4,60	3,70	3,70	1,00	1,70	0,23	0,45	3,38	13,60	31,50	34,88

Complemento da Tabela Acima

V	M	P	С.О.		Ataque		Índices			
(%	%)	$mg.kg.^{-1}$	g.kg. ⁻¹	SiO ₂	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO ₂	MnO	Ki	Kr
51,79	10,14	15,00	22,0	97,0	77,0	24,3	4,5	0,0	2,11	1,78
50,11	13,16	5,00	10,0	102,0	74,4	23,7	5,3	0,0	2,33	1,94
13,00	63,06	5,00	7,0	238,0	56,5	40,8	6,4	0,0	2,41	2,88
8,49	74,02	4,00	5,0	262,0	166,7	45,1	7,9	-	2,67	2,28
11,11	70,59	6,00	6,0	210,0	161,6	40,6	7,9	0,0	2,21	1,90
8,97	77,30	2,00	5,0	267,0	187,1	42,5	6,4	-	2,43	2,12
9,69	80,09	2,00	4,0	261,0	166,7	40,5	4,5	-	2,66	2,30

A - DESCRIÇÃO GERAL

CLASSIFICAÇÃO - Argissolo Amarelo Alítico A moderado Ta textura argilosa fase floresta mesófila semidecídua relevo ondulado.

UNIDADE DE MAPEAMENTO - PV- 7.

LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO E COORDENADAS - Estrada vicinal de terra que deriva, (a direita, em direção a igrejinha, rumo oeste), daquela que liga o Bairro Serrote a Saltinho, a 4 km do ponto de derivação, Saltinho - SP, lado direito, 22° 50' LS, 47° 50' LW.

SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL - Descrito e coletado em barranco de corte de estrada, em terreno com aproximadamente 8 % de declividade, sob pastagem natural.

ALTITUDE - 650 m.

LITOLOGIA - Argilitos, siltitos e folhelhos da formação Irati e Corumbataí, colúvio e cobertura neocenozóica.

FORMAÇÃO GEOLÓGICA - Irati/Corumbataí.

CRONOLOGIA - Permiano superior.

MATERIAL ORIGINÁRIO - Produto de alteração de argilitos e siltitos da formação Irati.

PEDREGOSIDADE - Não pedregosa.

ROCHOSIDADE - Não rochosa.

RELEVO LOCAL - Suave ondulado.

RELEVO REGIONAL - Ondulado a forte ondulado.

EROSÃO - Laminar e em sulcos, ligeira a moderada.

DRENAGEM - Bem drenado.

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA - Floresta mesófila semidecídua.

USO ATUAL - Pastagem natural.

CLIMA - Mesotérmico úmido subtropical.

DESCRITO E COLETADO POR - Élcio José do Nascimento.

B - DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

- Ap 0,00 0,19 m; bruno-amarelado-escuro (10 YR 4/4, úmido) e bruno-amarelado (10 YR 5/4, seco); franco-arenosa; moderada, pequena, blocos subangulares e granulares; duro, muito friável, não plástico a ligeiramente plástico e não pegajoso a ligeiramente pegajoso; transição ondulada e gradual.
- AB 0,19 0,40 m; bruno-amarelado-escuro (10 YR 3/6, úmido e 10 YR 4/6, seco); franco-argilosa; moderada; média, blocos subangulares e blocos angulares; mui-

to duro, friável a firme, ligeiramente plástico e ligeiramente pegajoso; transição plana e difusa.

- Bt₁ 0,40 0,92 m; bruno-forte (7,5 YR 5/6, úmido e 7,5 YR 5/8, seco); argilosa; moderada a forte, média e pequena, blocos angulares e colunar; cerosidade comum e moderada; muito duro a extremamente duro, friável a firme, plástico e pegajoso; transição plana e difusa.
- Bt₂ 0,92 1,45 m; bruno-avermelhado (5 YR 4/4, úmido) e vermelho-amarelado (5 YR 4/6, seco); argilosa; moderada a forte, média e pequena, blocos angulares; cerosidade comum e moderada; duro, friável, plástico e pegajoso; transição plana e gradual.
- C 1,45 1,78 m⁺; bruno-oliváceo-claro (2,5 Y 5/4, úmido) e bruno-amarelado-claro (2,5 Y 6/3, seco); argilo-siltosa; moderada a fraca, média e pequena, blocos angulares; ligeiramente duro, friável, muito plástico e pegajoso.
- **RAÍZES** Comuns médias e finas, poucas grossas em Ap e AB; poucas finas em Bt; raras a ausentes nos demais horizontes.

- Comuns poros médios e pequenos em Ap e AB; poucos poros pequenos e muito pequenos em Bt e BC.
- No horizonte C ocorre um fundo cinza-oliváceo (10 YR 4/4), sobre o qual predominam manchas róseas (10 R 5/8).

Perj	fil Nº 05		Frações Granulométricas (g.kg ⁻¹)							<u>^</u>
<i>Horiz</i>	Profund.		ŀ	Arei	а		Silte	Argile	a Ka	zoes
(Simb)	(m)	MGros	Grossa	Media	Fina	MFina	-	-	AF/AC	i S/A
Ар	0,00 - 0,19	0,0	5,0	34,0	423,0	231,0	168,0	139,0	16,77	1,21
AB	0,19 - 0,40	0,0	3,0	24,0	237,0	137,0	229,0	370,0	13,85	0,62
$Bt_{.1}$	0,40 - 0,92	0,0	1,0	14,0	118,0	94,0	307,0	466,0	14,13	0,66
Bt.2	0,92 - 1,45	0,0	5,0	34,0	352,0	147,0	210,0	252,0	12,79	0,83
С	1,45 - 1,78	0,0	1,0	6,0	71,0	43,0	434,0	445,0	16,29	0,98
Cr	$1,78^{+}$	3,0	7,0	7,0	16,0	18,0	552,0	397,0	2,00	1,39
Continua	ção da Tabe	ela Acima								
	pН		Bas	es Trocáv	eis (cmol/	kg)	S	<i>Al</i> . ³⁺	<i>H</i> ⁺ + <i>Al</i> ³⁺	CTC
H_2O	KCl	$CaCl_2$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K ⁺	Na ⁺	-		(cmol/kg) .	
5,00	4,30	4,40	2,40	0,80	0,20	0,06	3,46	0,40	2,70	6,16
4,80	4,00	4,10	4,40	1,10	0,11	0,18	5,79	0,80	4,60	10,39
4,70	3,90	3,90	2,00	0,80	0,12	0,14	3,06	4,90	18,10	21,16
4,60	3,80	3,80	1,20	1,60	0,19	0,11	3,10	11,00	31,00	34,10
4,60	3,70	3,80	1,30	2,30	0,23	0,09	3,92	10,80	31,60	35,52
4,50	3,70	3,80	2,20	3,40	0,34	0,12	6,06	11,20	30,70	36,76
Complen	nento da Tal	bela Acim	a							
V	т	Р	С.О.	1	Ataque S	Sulfúrico	$(g.kg^{-1})$		Índi	ces
(·%)	$mg.kg.^{-1}$	g.kg. ⁻¹	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO ₂	MnO	Ki	Kr
56,17	10,36	3,00	12,0	43,0	26,0	8,7	2,8	0,0	2,81	2,32
55,73	12,14	2,00	10,0	123,0	90,3	20,3	4,5	0,0	2,32	2,02
14,46	61,56	2,00	7,0	157,0	111,7	24,0	6,3	-	2,39	2,10
9,09	78,01	1,00	6,0	213,0	135,6	28,7	6,4	0,0	2,67	2,35
11,04	73,37	1,00	5,0	233,0	139,2	27,6	5,5	-	2,85	2,53
16,49	64,89	5,00	3,0	247,0	110,6	16,4	3,1	-	3,80	3,47

 $\label{eq:tables} \textbf{Tabela 18} \ - \ Resultados \ analíticos, \ complementares \ a \ descrição \ morfológica \ de \ campo, \ relativos \ ao \ perfil \ N^{\circ} \ 05.$

Horiz.	Profund.	Ataque Sulfúrico (em g.kg ⁻¹) Índice								
(Simb)	<i>(m)</i>	SiO ₂	Al_2O_3	Fe_2O_3	Fe_2O_3	Ki				
		Perfil № 01:	Argissolo Amar	elo Distrófico						
Ар	0,00 - 0,20	20,0	12,7	4,6	2,8	2,7				
Bt	0,35 - 0,97	132,0	111,4	19,1	4,4	2,0				
С	1,45 - 1,82	233,0	138,2	20,8	3,5,0	2,9				
Cr	$1,82^{+}$	250,0	120,3	27,2	3,7	3,5				
		Perfil № 03:	Argissolo Verme	elho Eutrófico						
Ар	0,00 - 0,24	101,0	82,4	101,1	8,1	2,1				
Bt	0,62 - 0,92	158,5	136,5	117,3	8,3	2,0				
С	1,29 - 1,68	218,5	158,1	120,8	11,4	2,3				
Cr	$1,68^{+}$	150,0	99,4	108,8	9,4	2,6				
		Perfil № 04	l: Argissolo Ama	arelo Alítico						
Ар	0,00 - 0,20	97,0	77,0	24,3	4,5	2,1				
Bt	0,38 - 1,08	250,0	111,6	42,9	7,1	2,5				
С	1,30 - 1,74	267,0	187,1	42,5	6,4	2,4				
Cr	1,74+	261,0	166,7	40,0	4,5	2,7				
		Perfil Nº 05	5: Argissolo Ama	arelo Alítico						
Ар	0,00 - 0,19	43,0	26,0	8,7	2,8	2,8				
Bt	0,40 - 1,45	185,0	123,6	26,3	6,3	2,5				
С	1,45 - 1,78	233,0	139,2	27,6	5,5	2,8				
Cr	1,78 ⁺	247,0	110,6	16,4	3,1	3,8				

Tabela 19 - Teores de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ (em g.kg⁻¹), e índice Ki, nos horizontes Ap, Bt, C e no saprólito Cr dos perfis 01, 03, 04 e 05, complementares ao perfil 02 no texto.



Gráfico 08 - Comportamento dos óxidos (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e TiO₂) em g.kg⁻¹, e do índice Ki, no perfil 01, em função da profundidade, complementar aos perfis 02, 03 e 04 no texto



Gráfico 09 - Comportamento dos óxidos (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e TiO₂) em g.kg⁻¹, e do índice Ki, no perfil 05, em função da profundidade, complementar aos perfis 02, 03 e 04 no texto.



Figura 16 - Difratogramas de raio x relativos á fração silte dos horizontes Ap, Bt e C, e ao saprólito pulverizado Cr (R) dos perfis 01 (P 06) e 05 (P 26), complementares aos perfis 02, 03 e 04 no texto.



Figura 17 - Difratogramas de raio x relativos á fração argila dos horizontes Ap e Bt, e ao saprólito pulverizado Cr (R) dos perfis 01 (P 06) e 05 (P 26), complementares aos perfis 02, 03 e 04, no texto



Figura 18 - Espectro pontual qualitativo indicando a presença de um feldspato, complementar a fotomicrografia eletrônica (Figura 14), no texto.



Figura 19 - Espectro pontual qualitativo mostrando um pico representativo de silício, relativo a um grão de quartzo, conforme fotomicrografia eletrônica (Figura 15), no texto.



Figura 20 - Fotomicrografia eletrônica mostrando uma partícula de mica envolta por um plasma francamente caulinítico no horizonte Bt do perfil N^{0} 01 estudado.



Figura 21 - Espectro pontual qualitativo indicando a presença de uma mica, conforme fotomicrografia eletrônica (Figura 20) acima.

Perfil / Nº	Elementos								
Amostra	Fe	Mn	Со	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Zr
P 02		%				ppm			
00-05	3.2	1.0	22	52	32	7.8	55	37	181
15-20	3.0	0,6	21	46	36	7,8	52	29	188
30-35	3,5	0.8	26	70	32	8,5	64	27	186
45-50	4.2	0.4	20	55	44	12	79	42	211
60-65	4,8	0,4	22	60	47	14	85	47	213
75-80	5,8	1,4	41	115	66	18	106	49	211
90-95	4,9	0,5	22	65	48	14	89	45	205
105-110	4,7	0,4	22	64	44	13	81	45	192
120-125	4,6	0,6	22	61	47	12	85	45	209
135-140	3,5	0,7	31	42	39	12	78	50	190
150-155	4,1	0,3	14	41	39	11	70	44	208
165-170	3,5	0,2	12	39	35	9,3	66	40	220
180-185	3,1	0,2	10	37	31	8,5	63	36	179
195-200	3,6	0,2	11	36	31	8,7	61	38	209
315-320	3,0	0,1	11	43	30	10	59	50	168
P 03	Fe	Mn	Со	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Zr
00-05	5,3	0,41	30	54	45	16	65	51	151
15-20	5,9	0,40	32	55	49	19	73	55	161
30-35	6,2	0,26	28	56	46	20	79	55	163
45-50	6,4	0,29	29	57	51	21	82	52	157
60-65	6,3	0,29	31	55	49	19	73	58	164
75-80	6,0	0,29	30	55	47	18	78	56	164
90-95	5,9	0,33	31	53	43	16	73	55	164
105-110	5,9	0,39	32	55	44	16	66	57	157
120-125	8,7	1,60	61	52	62	27	60	87	132
135-140	7,1	1,00	42	43	54	21	71	69	124
150-155	7,3	0,99	36	41	53	23	72	74	118
165-170	6,1	0,25	20	41	45	12	65	52	136
180-185	7,3	0,18	18	50	52	16	56	63	121
195-200	6,6	0,65	33	39	62	16	61	58	116
315-320	6,7	0,65	36	35	61	17	63	59	108
P 04	Fe	Mn	Со	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Zr
00-05	3,7	0,6	14	76	37	9,8	38	35	116
15-20	3,5	0,6	15	62	35	9,5	38	32	123
30-35	3,9	0,3	13	63	41	12	44	34	121
45-50	4,3	0,2	12	63	41	14	51	41	137
60-65	4,4	0,1	11	74	41	15	51	42	123
75-80	4,2	0,1	11	59	41	15	53	39	116
90-95	4,3	0,1	11	67	41	16	65	50	145
105-110	4,8	0,1	13	84	46	19	67	51	162
120-125	4,8	0,1	13	68	50	20	67	52	165
135-140	5,1	0,1	13	97	53	21	70	51	158
150-155	4,8	0,1	13	78	47	19	66	49	160
165-170	5,1	0,1	11	58	41	15	65	52	166
180-185	5,2	0,1	11	64	42	13	72	49	169
195-200	4,3	0,1	11	51	37	14	56	57	157
315-320	4,2	0,1	11	50	35	12	55	56	162

Tabela 20 - Teores dos metais traços nos perfis de solos 02, 03 e 04 estudados, sendo Fe e Mn expressos em % e os demais elementos expressos em ppm.

Tabela 21 - Valores de CTC (em cmol/kg de solo), pH, Ki, teores dos parâmetros fisicos, químicos, mineralógicos (em %) e dos metais traços (em ppm) no perfil N^o 02, que foram submetidos a análise de correlação de Spearmann aos níveis de 1 % e 5 % de significância.

Perfil № 02		Parâmetros Avaliados									
Horiz.	Profund.	Areia	Silte	Argila	pН	Ki	CTC	С.О.	SiO ₂	Al_2O_3	
Ap	00-18	32,70	41,40	25,90	5,10	2,08	8,53	1,30	8,80	7,19	
Е	18-36	27,90	45,20	26,90	4,90	2,41	7,25	0,70	10,90	7,70	
Bt_1	36-82	12,40	24,00	63,30	4,80	2,23	12,71	0,50	24,50	18,71	
Bt ₂	82-121	13,00	25,30	61,70	4,80	2,26	16,64	0,20	25,60	19,22	
BC	121-140	15,10	31,50	53,40	4,80	2,23	26,52	0,20	23,90	18,20	
С	140-170	6,90	48,30	44,80	4,70	2,44	29,37	0,30	26,40	18,36	
Cr^+	170+	0,76	56,74	42,50	4,60	2,56	30,14	0,20	23,80	15,81	
Continua	ação da Ta	bela Acir	na	•							
			Par	â m e t	ros A	valia	d o s				
Fe_2O_3	TiO ₂	Qz	Ор	St	Zr	Tu	Rt	Mu	Ap	Cld	
2,29	0,91	43,60	54,10	0,80	0,50	0,90	-	-	-		
2,53	0,82	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
4,40	0,99	48,10	47,10	0,60	2,20	1,20	0,40	-	-	-	
7,28	0,98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
3,62	0,79	41,00	52,20	1,30	1,70	0,80	1,30	1,20	0,20	0,20	
2,96	0,63	48,20	37,70	1,70	1,00	-	-	1,40	-	5,70	
2,64	0,57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Complex	mento da T	`abela Ac	ima								
			P a r	r â m e t	ros A	valia	d o s			-	
Bi	H/G	Fe	Mn	Со	Cr	Си	Ni	Pb	Zn	Zr	
-	-	3,20	0,10	22	52	32	7,8	55	37	181	
-	-	3,50	0,08	26	70	32	8,5	64	27	186	
-	-	4,80	0,04	22	60	47	14	85	47	213	
-	-	4,70	0,04	22	64	44	13	81	45	192	
-	-	3,50	0,07	31	42	39	12	78	50	190	
0,70	-	4,10	0,03	14	41	39	11	70	44	208	
-	-	3,50	0,02	12	39	35	9,3	66	40	220	

* Obs.: a profundidade do solo foi expressa em cm.

* pH=Potencial Hidrogeniônico; Índice Ki=Razão Molecular Entre SiO₂ e Al₂O₃; CTC=Capacidade de Troca Catiônica; C.O.=Carbono Orgânico; Qz=Quartzo; Op=Opacos; St =Estaurolita; Zr =Zircão; Tu =Turmalina; Rt =Rutilo; Mu =Muscovita; Ap =Apatita; Cld =Calcedônia; Bi =Biotita e H/G=Hematita/Goetita.

Tabela 22 - Valores de CTC (em cmol/kg de solo), pH, Ki, teores dos parâmetros fisicos, químicos, mineralógicos (em %) e dos metais traços (em ppm) no perfil N° 03, que foram submetidos a análise de correlação de Spearmann aos níveis de 1 % e 5 % de significância.

Perfil № 03		Parâmetros Avaliados								
Horiz.	Profund.	Areia	Silte	Argila	pН	Ki	CTC	С.О.	SiO ₂	Al_2O_3
Ap	00-24	28,80	39,10	34,10	5,50	2,08	11,05	1,60	10,10	8,24
AB	24-62	19,10	33,70	47,10	5,90	2,01	13,49	1,00	18,70	15,80
Bt	62-92	13,80	27,10	59,10	6,00	1,97	12,75	0,70	15,85	13,65
BC	92-129	14,50	28,20	57,30	6,00	2,09	10,83	0,50	20,70	16,83
С	129-168	13,20	27,10	59,70	6,10	2,34	11,60	0,40	21,80	15,81
Cr^+	168 ⁺	16,90	41,50	41,60	5,90	2,58	9,15	0,40	15,00	9,94
Continua	ação da Ta	bela Acir	na							
			P a ı	r â m e t	ros A	valia	d o s	-		-
Fe_2O_3	TiO_2	Qz	Ор	St	Zr	Tu	Rt	Mu	Ap	Cld
10,11	0,81	70,40	25,80	0,50	0,40	1,10	-	-	0,60	1,10
11,30	1,07	44,00	38,80	3,80	11,30	1,00	-	-	-	1,20
11,73	0,83	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10,90	0,96	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12,08	1,14	31,80	43,80	0,40	1,70	0,50	0,20	0,60	-	20,10
10,88	0,94	23,60	41,10	0,20	1,30	0,60	0,20	-	-	32,20
Complex	mento da T	Tabela Ac	ima							
Parâmetros Avaliados										
Bi	H/G	Fe	Mn	Со	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Zr
_		5,90	0,40	32	55	49	19	73	55	161
_		6,40	0,29	29	57	51	21	82	52	157
-	-	6,00	0,29	30	55	47	18	78	56	164
-	-	5,90	0,39	32	55	44	16	66	57	157
-	1,30	7,30	0,99	36	41	53	23	72	74	118
_		7,30	0,18	18	50	52	16	56	63	121

* Obs.: a profundidade do solo foi expressa em cm.

* pH=Potencial Hidrogeniônico; Índice Ki=Razão Molecular Entre SiO₂ e Al₂O₃; CTC=Capacidade de Troca Catiônica; C.O.=Carbono Orgânico; Qz=Quartzo; Op=Opacos; St =Estaurolita; Zr =Zircão; Tu =Turmalina; Rt =Rutilo; Mu =Muscovita; Ap =Apatita; Cld =Calcedônia; Bi =Biotita e H/G=Hematita/Goetita.

Tabela 23 - Valores de CTC (em cmol/kg de solo), pH, Ki, teores dos parâmetros fisicos, químicos, mineralógicos (em %) e dos metais traços (em ppm) no perfil N^o 04, que foram submetidos a análise de correlação de Spearmann aos níveis de 1 % e 5 % de significância.

Perfil Nº 04		Parâmetros Avaliados									
Horiz.	Profund.	Areia	Silte	Argila	рН	Ki	CTC	С.О.	SiO ₂	Al_2O_3	
Ap	00-20	48,30	23,40	28,30	4,80	2,11	13,69	2,20	9,70	7,70	
AB	20-38	46,70	23,40	29,90	4,90	2,33	9,22	1,00	10,20	7,44	
Bt	38-70	28,60	19,60	51,80	4,40	2,41	22,07	0,70	23,80	5,65	
BC	70-108	26,70	14,60	58,70	4,60	2,67	22,73	0,50	26,20	16,67	
CB	108-130	30,60	18,10	51,30	4,50	2,21	18,00	0,60	21,00	16,16	
С	130-164	14,40	29,20	56,40	4,40	2,43	30,76	0,50	26,70	18,71	
Cr ⁺	174^{+}	2,10	55,00	42,90	4,60	2,66	34,88	0,40	26,10	16,67	
Continua	ação da Ta	bela Acir	na	•							
			P a r	â m e t	ros A	valia	d o s				
Fe_2O_3	TiO ₂	Qz	Ор	St	Zr	Tr	Rt	Mu	Ap	Cld	
2,43	0,45	41,50	53,00	0,30	1,90	0,70	-	1,0	0,40	0,40	
2,37	0,53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
4,08	0,64										
4,51	0,79	57,20	36,80	2,80	1,60	0,80	0,40	-	-	-	
4,06	0,79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
4,25	0,64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
4,05	0,45	20,50	31,90	0,50	0,40	-	-	-	0,60	_	
Compler	nento da T	`abela Ac	ima								
Parâmetros Avaliados											
Bi	H/G	Fe	Mn	Со	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Zr	
-	0,40	3,70	0,06	14	76	37	9,8	38	35	116	
-	-	3,90	0,03	13	63	41	12	44	34	121	
-	-	4,30	0,02	12	63	41	14	51	41	137	
-	-	4,30	0,01	11	67	41	16	65	50	145	
-	-	4,80	0,01	13	68	50	20	67	52	165	
-	-	4,80	0,01	13	78	47	19	66	49	160	
	_	5,20	0,01	11	64	42	13	72	49	169	

* Obs.: a profundidade do solo foi expressa em cm.

* pH=Potencial Hidrogeniônico; Índice Ki=Razão Molecular Entre SiO₂ e Al₂O₃; CTC=Capacidade de Troca Catiônica; C.O.=Carbono Orgânico; Qz=Quartzo; Op=Opacos; St =Estaurolita; Zr =Zircão; Tu =Turmalina; Rt =Rutilo; Mu =Muscovita; Ap =Apatita; Cld =Calcedônia; Bi =Biotita e H/G=Hematita/Goetita.

Elemento	Limite de Detecção	Limite Superior	Expressão dos Resultados
Ferro	0,01 %	15 %	Decimais
Manganês	0,01 %	15 %	Decimais
Cobalto	8 ppm	10000 ppm	Números Inteiros
Cobre	3 ppm	10000 ppm	Números Inteiros
Cromo	3 ppm	10000 ppm	Números Inteiros
Níquel	3 ppm	10000 ppm	Números Inteiros
Chumbo	8 ppm	10000 ppm	Números Inteiros
Zinco	3 ppm	10000 ppm	Números Inteios
Zircônio	3 ppm	10000 ppm	Números Inteiros
Cádmio	3 ppm	10000 ppm	Números Inteiros
Molibdênio	3 ppm	10000 ppm	Números Inteiros

Tabela 24 - Valores referenciais (limite de detecção, limite superior e unidades para expressão dos resultados) utilizados no laboratório da SGS Geosol, para alguns metais traços.