MINERALOGIA E QUANTIFICAÇÃO DO POTÁSSIO EM DIFERENTES CLASSES DE SOLOS NA REGIÃO NORTE NOROESTE FLUMINENSE

WESLLEY SILVA JÚLIO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ NOVEMBRO – 2020

MINERALOGIA E QUANTIFICAÇÃO DO POTÁSSIO EM DIFERENTES CLASSES DE SOLOS NA REGIÃO NORTE NOROESTE FLUMINENSE

WESLLEY SILVA JÚLIO

Dissertação apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Produção Vegetal.

Orientador: Prof. Dr. Gabriel Ramatis Pugliese Andrade

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ NOVEMBRO – 2020

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas Elaborada com os dados fornecidos pelo autor.

J94 Júlio, Weslley Silva.

Mineralogia e quantificação do potássio em diferentes classes de solos na região Norte/Noroeste Fluminense / Weslley Silva Júlio. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2021.

77 f. : il. Bibliografia: 57 - 64.

Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias, 2021. Orientador: Gabriel Ramatis Pugliese Andrade.

1. Mineralogia. 2. Frações granulométricas . 3. Extrações. 4. Raios X (DRX). 5. Potássio trocável e não trocável. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 630

MINERALOGIA E QUANTIFICAÇÃO DO POTÁSSIO EM DIFERENTES CLASSES DE SOLOS NA REGIÃO NORTE NOROESTE FLUMINENSE

WESLLEY SILVA JÚLIO

Dissertação apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Produção Vegetal.

Aprovada em 27 de novembro de 2020

Comissão Examinadora:

crean ado

Prof. Cláudio Roberto Marciano (D.Sc. Agronomia) - UENF Proi. Antonio Carlos de Azevedo (PhD., Agronomia) - ESALQ-USP

Lucas Resmini Sartor (D.Sc. Solos e Nutrição de Plantas) - UFS

Ato

Prof. Gabriel Ramatis P. Andrade (D.Sc. Solos e Nutrição de Plantas) – UENF (Orientador)

À minha mãe, principal incentivadora. DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, sobretudo pela saúde e força ao longo desta caminhada;

Aos meus pais, em especial à minha amada mãe, minha base, agradeço por nunca me fazer desistir dos meus objetivos;

Aos meus irmãos, Dayane e Wallace pelo companheirismo e carinho de sempre;

Aos amigos de laboratório, principalmente ao Jorge Peniche, que além dos assuntos acadêmicos, as conversas e risadas deixaram os dias de trabalho mais tranquilos;

Ao professor Gabriel Ramatis P. Andrade, por me receber no programa da pós, agradeço pela oportunidade, pela orientação, pela amizade e por todo aprendizado adquirido nesse período;

Ao professor Cláudio Roberto Marciano, por todos os ensinamentos e pela amizade;

Ao técnico de laboratório Ederaldo, pelo auxílio nas análises e conversas animadas nos momentos de descontrações;

Ao Laboratório de Mineralogia do solo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo (ESALQ-USP), pelo auxílio nas análises de DRX;

Aos membros da banca, Prof. Cláudio Roberto Marciano, Prof. Antônio Carlos de Azevedo e Prof. Lucas Resmini Sartor, por todas as sugestões e apontamentos para melhoria do trabalho apresentado;

iii

A Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal e ao Laboratório de Solos, pela oportunidade de realização do mestrado;

A Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro pela concessão da bolsa;

E, a todos que de alguma forma contribuíram ao longo desse período, muito obrigado!

SUMÁRIO

RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 Dinâmica do Potássio	4
2.2 Extrações do Potássio	6
3. MATERIAL E MÉTODOS	8
3.1 Clima	
3.2 Geologia regional	10
3.3 Solos estudados	12
3.4 Análise granulométrica	17
3.5 Determinação do pH	18
3.6 Extração e determinação do cálcio, magnésio, potássio e sódio trocá	iveis .18
3.7 Capacidade de troca de cátions (CTC), bases trocáveis e acidez extr	raível 18
3.8 Acidez trocável	19
3.9 Determinação do carbono orgânico	19
3.10 Procedimentos de preparação e análise mineralógica da amostra	19
3.11 Difratometria de raios X (DRX)	21
3.12 Modelagem dos padrões de DRX da fração argila	21
3.13 Extração e determinação de K trocável	23
3.14 Extração e determinação de K não trocável	24
3.15 Análises estatísticas (Correlação de Spearman)	24
4. RESULTADOS	25

4.1 Análises granulométricas e química	25
4.2 Difração de raios X	28
4.3 Modelagem dos padrões de DRX da fração argila	38
4.4 Quantificação do potássio não trocável e trocável	49
4.5 Análise estatística (Correlação de Spearman)	51
5. DISCUSSÃO	52
6. RESUMO E CONCLUSÕES	. 56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
APÊNDICES	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da dinâmica do potássio no solo6
Figura 2. Mapa de localização da Área de Estudo8
Figura 3. Geomorfologia da Área de Estudo11
Figura 4. Litologia da Área de Estudo11
Figura 5. Material de origem dos solos da Área de Estudo13
Figura 6. Argissolo Amarelo coletado nas proximidades da Polícia Federal em Campos dos Goytacazes
Figura 7. Argissolo Vermelho coletado na localidade de Ibitioca no município de Campos dos Goytacazes
Figura 8. Chernossolo Argilúvico coletado no município de Italva
Figura 9. Chernossolo Rêndzico coletado no município de Italva
Figura 10. Equipamento de DRX <i>Rigaku Miniflex II</i> utilizado nas leituras das amostras de solo
Figura 11 . Difratograma de raios X da fração argila, com espaçamentos em nanômetro (nm) do perfil PA do Grupo Barreiras, horizonte A, submetida aos tratamentos com saturação de glicol, cálcio (Ca), e aquecida a 550 ° C após saturação com potássio (K 550)
Figura 12 . Difratograma de raios X da fração argila, com espaçamentos em nanômetro (nm) do perfil PA do Grupo Barreiras, horizonte Bt, submetida aos tratamentos com saturação de glicol, cálcio (Ca), e aquecida a 550 ° C após saturação com potássio (K 550)
Figura 13 . Difratograma de raios X da fração argila, com espaçamentos em nanômetro (nm) do perfil PV, horizonte A, submetida aos tratamentos com saturação de glicol, cálcio (Ca), e aquecida a 550 ° C após saturação com potássio (K 550)

Figura 24 . Minerais inseridos na modelagem das amostras do Horizonte A do PV.

Figura 26 . Minerais inseridos na modelagem das amostras do Horizonte A do CX.
Figura 27. Minerais inseridos na modelagem das amostras do Horizonte A do MT. 48
Figura 28 . Proporção total de camadas distribuídas nos diferentes minerais detectados pelo procedimento de modelagem realizado com o programa NEWMOD 3.2
Figuras 29. Camadas de ilita e teor de K- não trocável da fração argila dos seis solos em estudo
Figura 30. Correlação entre porcentagem da camada de ilita e K não trocável da fração argila53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Caracterização e localização dos seis solos em estudo	9
Tabela 2. Análise granulométrica e classificação textural para os seis solos em estudo2	5
Tabela 3. Características químicas dos seis solos estudados	27
Tabela 4. Distribuição dos minerais detectados na modelagem dos padrões de DRX e variáveis cristaloquímicas associadas4	11
Tabela 5. Teores de K não trocável extraído na fração argila, areia e trocável dos seis solos em estudo	3 50
Tabela 6. Matriz de correlação de Spearman para as variáveis das camadas dos minerais e potássio não trocável da fração argila	51

RESUMO

JÚLIO, Weslley Silva, M. Sc., Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Julho de 2020. Mineralogia e quantificação do potássio em diferentes classes de solo na região norte/noroeste fluminense. Orientador: Prof. Gabriel Ramatis Pugliese Andrade.

O potássio (K) é um dos dez elementos mais comuns da crosta terrestre, mas devido à sua alta reatividade e afinidade com outros elementos, nunca ocorre em sua forma elementar. Provavelmente menos que 2 % do teor total de K estão disponíveis para as plantas em todo o período de desenvolvimento, uma vez que a maior parte está associada à estrutura dos minerais primários e secundários, o que demonstra sua íntima relação com a mineralogia. O objetivo deste trabalho foi quantificar os teores de potássio trocável e não trocável nas três frações granulométricas da fração terra fina (areia, silte e argila) em diferentes classes de solos, correlacionando-os com a assembleia mineral. O experimento foi desenvolvido em laboratório, sendo utilizadas amostras de seis solos coletadas na região Norte/Noroeste do estado do Rio de Janeiro, em Campos dos Goytacazes e Italva. Nos solos foi realizada a extração de K pelos métodos: Mehlich-1 e tetrafenil borato de sódio - NaTFB. A identificação dos minerais das frações areia, silte e argila foi efetuada por meio da difração de raios X (DRX). Houve grande variação dos teores de K não trocável e trocável entre os solos analisados. O Cambissolo Háplico apresentou as maiores reservas de K, em formas não trocáveis e trocáveis. As amostras do solo mais intemperizado, Argissolo Amarelo, apresentaram as menores reservas de K nos minerais. Os

xi

principais argilominerais primários e secundários da fração argila, encontrados nos solos estudados, foram interestratificados de ilita, vermiculita, esmectita, caulinita e vermiculita-hidroxi-entrecamadas. Os solos que apresentaram maiores proporções de ilita na fração argila, foram também os que apresentaram maiores teores de K não trocável, e são aqueles que devem possuir maior reserva potencial para liberar K às plantas.

ABSTRACT

JÚLIO, Weslley Silva, M. Sc., Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. July, 2020. Potassium Mineralogy and quantification in different soil classes in the north part of Rio de Janeiro State region Advisor: Prof. Gabriel Ramatis P. Andrade.

Potassium (K) is one of the the most common elements of the earth's crust, but due to its high reactivity and affinity with other elements, it never occurs in its elemental form. Probably less than 2% of the total K content is available to plants throughout their development period, since most of it is associated with the structure of primary and secondary minerals, which demonstrates its close relationship with mineralogy. The objective of this work was to quantify the nonexchangeable and exchangeable potassium content in the three particle size fractions of (sand, silt and clay) in different soil classes, correlating them to the mineral assemblage of the three size fractions. The experiment was carried out using samples of 6 soils collected in the North/Northwest region of the State of Rio de Janeiro, in the cities of Campos dos Goytacazes and Italva. The K extraction was performed using Mehlich-1 for exchangeable K, and tetraphenyl sodium borate - NaTFB for non-exchangeable K. The identification and quantification of the minerals of the sand, silt and clay fractions was performed by x-ray diffraction (XRD). There was great variation in the non-exchangeable and exchangeable K contents among the analyzed soils. The Dystric Cambisol presented the largest reserves of K, in non-exchangeable and exchangeable forms. The most weathered soil samples, from , Xanthic Lixisol showed the lowest K reserves. The main secondary clay minerals of the clay fraction, found in the studied soils, were interstratified ilite-kaolinite, illite-vermiculite, endmembers smectite, kaolinite and hydroxyl-interlayered vermiculite. There is a high and positive correlation between the illite layers in the lay fraction and non-exchangeable K contents, with the Dystric Cambisol, Haplic Chernozem and a Petrocalcic Phaeozem showing the highest reserves to release K to plants.

1 - INTRODUÇÃO

O potássio é um dos dez elementos mais comuns da crosta terrestre, mas devido à sua alta reatividade e afinidade com outros elementos, nunca ocorre em sua forma elementar (Nascimento *et al.*, 2008). É o segundo macronutriente mais utilizado pelas plantas, ficando atrás apenas do nitrogênio. O potássio desempenha várias funções fisiológicas das plantas, como a regulação da turgidez do tecido, a ativação enzimática e a abertura e fechamento dos estômatos, processos fundamentais para a geração de resistência a geadas, secas e doenças (Nascimento e Loureiro, 2008).

A adubação de plantas usando fertilizantes minerais químicos altamente solúveis coloca o Brasil na condição de maior importador de fontes de potássio, onerando os custos nacionais da produção agrícola (Instituto Brasileiro de Mineração Ibram, 2020). De acordo com os dados, em 2019 a produção mineral brasileira de potássio chegou à marca de 200.000 toneladas, e a importação foi de 10.668.139 toneladas.

A necessidade de K precisa ser determinada ou ajustada conforme o sistema de cultivo e manejo. No Brasil, as recomendações de adubação com potássio variam de 50 a 530 kg ha⁻¹ de K₂O ao ano (Borges *et al.*, 2002). Os dois sais de potássio mais importantes em uso corrente são o cloreto de potássio (contendo teor equivalente a 60 a 62 % de K₂O) e o sulfato de potássio (50 a 52 % de K₂O) (Nascimento et al., 2008). Cerca de 90 % da produção mundial de potássio é na forma de cloreto de potássio, enquanto que o sulfato de potássio representa menos que 5 % do total.

Os solos brasileiros, em geral, apresentam baixos teores de K. A alta demanda pelas culturas contrasta com os teores, em geral, insuficientes para o

crescimento adequado de plantas agrícolas (Embrapa, 2003). Esse fato, associado ao expressivo crescimento da produção agrícola brasileira nos últimos anos, tem levado a um grande aumento no consumo de fertilizantes com K (Embrapa, 2018). Um dos motivos é que a forma solúvel utilizada pela planta é facilmente lixiviada nos solos desenvolvidos em condições tropicais úmidas (Lawton *et al.*, 1978), predominantes no território brasileiro. Isso explica porque a presença de uma rocha matriz rica no elemento não garante o suprimento abundante.

Dentre os nutrientes essenciais às plantas, o potássio é o elemento cuja dinâmica e disponibilidade está intimamente relacionada com a composição mineralógica do solo. Por isso, é evidente a importância de estudos que relacionem a mineralogia com a sua disponibilidade. Além disso, em função da grande demanda e da necessidade de importação de fontes minerais artificiais, há necessidade em se conhecer o potencial relacionado à reserva mineral em distintas classes de solos.

Seguindo o raciocínio de pesquisas como as de Bortoluzzi *et al.*, (2005), Britske *et al.*, (2011), e Chaves *et al.*, (2015), este trabalho teve como objetivo avaliar as diferentes formas de potássio, trocável e não trocável em diferentes solos localizados em condições geológicas e geomorfológicas distintas da paisagem do Norte/Noroeste Fluminense, relacionando-as à assembleia mineral predominante.

2 - REVISÃO DA LITERATURA

O potássio é absorvido pelas plantas na forma de íon K⁺. As plantas absorvem o potássio da solução do solo, cuja concentração é mantida pelo equilíbrio com o potássio adsorvido nos sítios de troca e pelo intemperismo mineral (Melo *et al.*, 2009). Entretanto, nos solos da região tropical, os teores de K normalmente são baixos (inferiores a 1,5 mmol_c dm⁻³), tornando necessária a complementação desse nutriente com fertilizantes (Otto, 2010). Quando a concentração de K na solução atinge valores muito baixos, pode haver difusão de parte do potássio contido nas estruturas dos argilominerais e dissolução dos minerais primários que contêm K, indicando que as formas de K não trocáveis são disponibilizadas para as plantas (Nascimento e Loureiro, 2008). A maioria dos solos contém milhares de quilogramas de K, entretanto, normalmente menos que 2 % desta quantidade estão disponíveis para as plantas em todo o período de desenvolvimento (Malavolta, 1996). O K do solo é conceitualmente dividido em: K estrutural, K não trocável, K trocável, e K na solução (Rosolem *et al.,* 1993).

Grande parte das reservas de K se encontra na fase mineral do solo (Martin e Sparks, 1985), nos minerais primários. Dentre eles, os que possuem os maiores teores de K são os minerais do grupo da mica (muscovita e biotita) e os feldspatos potássicos. As reservas de K no solo decorrem da intensidade do intemperismo durante a evolução do solo e também o tipo de rocha (Pédro, 1979). A ilita, vermiculita e os minerais do grupo da esmectita são exemplos de minerais secundários ou pedogênicos que também possuem uma grande reserva de K.

Minerais do grupo da mica são filossilicatos do tipo 2:1 não expansivos, que apresentam distância basal fixa de 1 nm. Caracterizam-se por uma estrutura

lamelar, onde duas lâminas tetraédricas ricas em silício envolvem uma lâmina octaédrica dioctaedral (alumínica) ou trioctaedral (rica em Mg²⁺ ou Fe²⁺) (Cavalcante *et al.,* 2005). Nas lâminas tetraédricas ocorre substituição de cerca de um quarto do silício (tetravalente) por alumínio (trivalente), gerando um excesso de carga elétrica negativa que é compensado por átomos de potássio na entrecamada (Baltar *et al.,* 2008). O K não trocável fica retido entre as camadas desses minerais com alta densidade de carga negativa, mas também pode ser encontrado nas arestas dos cristais parcialmente intemperizados dos minerais micáceos (Melo *et al.,* 2005).

O grupo mineral do feldspato (KAlSi₃O₈) pertence à classe dos tectossilicatos. Os tectossilicatos são minerais formados por uma estrutura tridimensional de tetraedros ligados, onde todos os íons de oxigênio de cada tetraedro são compartilhados com os tetraedros vizinhos (Dana, 1970). Como visto, parte dos tetraedros dos feldspatos possui substituição isomórfica de Al³⁺ no lugar do Si⁴⁺, resultando em um desbalanceamento negativo de cargas na cela unitária, o que atrai cátions como K⁺, Na⁺ e Ca²⁺ para neutralizar o excesso de cargas negativas (Melo *et al.,* 2005).

O grupo dos feldspatos é constituído de aluminossilicatos de potássio, sódio e cálcio e, raramente, bário. Os feldspatos têm propriedades físicas muito similares entre si. No entanto, devido à sua composição química, se agrupam em: feldspato de potássio (ortoclásio, microclínio, sanidina, adularia), feldspato de bário (celsiana), e feldspato cálcio-sódico (solução sólida albita-anortita) (Segemar, 2000). O sódio pode substituir o potássio e, na variedade sanidina, essa substituição pode chegar até 50 % (Dana, 1970).

2.1 Dinâmica do potássio

O K que se encontra com forte energia de ligação, aderido às cavidades siloxanas da lâmina tetraedral dos filossilicatos é chamado de K não trocável (Melo *et al.*, 2009). Todos os solos, em maior ou menor grau, apresentam K em formas não trocáveis, ou não extraíveis convencionalmente na avaliação da disponibilidade de K. Este K é encontrado na entrecamada de minerais do grupo da mica, em vermiculita e filossilicatos interestratificados (Sparks,1985), na forma

de cátion não hidratado. Porém, também existe a possibilidade de ser encontrado em bordas parcialmente intemperizadas de minerais do grupo mica (Britske *et al.,* 2011). Desta forma, o K não trocável compreende parte do K estrutural que se dissolve mais facilmente em meio ácido, assim como o K fixado nas entrecamadas de filossilicatos do tipo 2:1 (Silva *et al.,* 1995).

Os argilominerais interestratificados são minerais compostos por uma alternância de camadas de diferentes naturezas, presentes na maior parte dos sedimentos e solos do globo, testemunhos de transformações que ocorrem camada a camada nos filossilicatos simples em diferentes ambientes (Sparks, 1985). As principais interestratificações ocorrem entre camadas de biotita, ilita, montmorilonita, vermiculita, clorita e caulinita; quando envolvem três ou mais espécies, constituem-se em amostras difíceis de serem identificadas na difração de raios X, resultando em efeitos difusos (Reynolds, 1980).

O K estrutural encontra-se intimamente ligado à estrutura cristalina dos minerais, sendo difícil sua liberação à solução do solo. Está localizado nas estruturas dos minerais primários, predominantes nas frações grossas do solo. Essa forma não é disponível às plantas em curto prazo, sendo liberada para a solução apenas quando o mineral sofre intemperismo químico (Nachtigall e Vahl, 1991).

Os íons K que estão adsorvidos aos grupos funcionais de superfície de partículas orgânicas e inorgânicas são chamados de K trocável (Melo *et al.,* 2009). O teor trocável é a principal fonte de reposição do K para a solução, podendo ser absorvido pelas plantas, adsorvido às cargas negativas do solo ou também perdido pela lixiviação ou escoamento superficial (Raij *et al.,* 2001).

A disposição do potássio nos solos e a relação sistema solo-planta podem ser observadas na Figura 1. As diversas formas de potássio e sua relativa proporção nos solos dependem da mineralogia do material de origem, do grau de intemperismo e da composição granulométrica do solo, fatores que influenciam diretamente na quantidade de K no solo (Nachtigall, 1996).



Figura 1. Representação esquemática da dinâmica do potássio no solo (adaptada de Nachtigall, 1996).

2.2 Extrações do Potássio

Os métodos utilizados para avaliar a disponibilidade de K no solo podem ser constituídos de soluções ácidas diluídas, ou superfícies de troca catiônica como as resinas, que extraem as formas retidas com menor energia, as quais compreendem aquelas normalmente extraídas pelas plantas nas quantidades necessárias para o seu crescimento.

No Brasil, a solução Mehlich-1 (M1) e o método de determinação por resina de troca iônica são os extratores de potássio mais utilizados por laboratórios que realizam análises de fertilidade de solos em rotina (Sobral *et al.,* 2008). O método Mehlich-1, que é uma mistura de dois ácidos fortes diluídos H_2SO_4 (0,0125 mol L⁻¹) + HCl (0,05 mol L⁻¹), é normalmente usado para extrair nutrientes adsorvidos por meio de um processo de dissolução e é especialmente adequado para solos ácidos e minerais com baixos teores de matéria orgânica. Portanto, M1 não é recomendado como solução extratora em solos neutros ou alcalinos, porque perde rapidamente a eficiência devido à neutralização dos ácidos diluídos (Mylavarapu *et al.,* 2014).

Muitos outros métodos químicos padronizados foram desenvolvidos em laboratórios, para a estimativa das diferentes formas de K encontradas no solo. A solução de acetato de amônio (NH₄OAc) com pH 7, estima principalmente as formas trocáveis (Pratt, 1965). O K na solução do solo pode ser extraído pelo cloreto de cálcio (CaCl₂)(Mielniczuk,1982). O K não trocável, assim como o K trocável e K na solução podem ser estimados pelo tetrafenil borato de sódio (NaTFB) (Cox et al., 1996). O K total pode ser estimado após digestão de amostras de solo pelo ácido fluorídrico (HF) (Pratt, 1965). O potássio de todos os extratos pode ser quantificado por espectrofotometria de emissão atômica.

3 - MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização desta pesquisa, diferentes classes de solo foram coletadas na região Norte/Noroeste do Estado do Rio de Janeiro, nos municípios de Campos dos Goytacazes e Italva, como apresentados na Figura 2. Amostras de seis solos com diferentes características químicas e físicas (Argissolo Vermelho, Argissolo Amarelo, Cambissolo Háplico, Chernossolo Rêndzico, Chernossolo Argilúvico e Organossolo Háplico) foram coletadas. A relação das classes, material de origem, litologia e localização dos solos estudados são apresentadas na Tabela 1.



Figura 2. Mapa de localização da Área de Estudo. (Fonte: IBGE, 2019).

Foram coletadas amostras dos horizontes A e horizonte B de cada solo. No caso do Organossolo, o horizonte superficial coletado, foi o H (orgânico) e o subsuperficial, o C (mineral). Para o Chernossolo Rêndzico, o horizonte subsuperficial coletado, foi Cr (cálcico). Esses solos foram secos ao ar, tamisados em peneira de malha 2 mm, obtendo-se a terra fina seca ao ar (TFSA). Essas amostras foram transferidas para o Laboratório de Física e Mineralogia do solo, do Laboratório de Solos, Universidade Estadual Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), localizado no município de Campos dos Goytacazes – RJ. As análises de difração de raios X (DRX) foram feitas no laboratório de Mineralogia do solo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo (ESALQ-USP), localizada no município de Piracicaba – SP.

Perfil ¹	Classe ¹	Material de origem	Litologia	Coordenadas Geográficas
PA	Argissolo Amarelo	sedimentos da Formação Barreiras	Grupo Barreiras	21°49′59,536 S 41°28′19,34 W
PV	Argissolo Vermelho	gnaisse	Complexo Cristalino do Pré-Cambriano	21°49′55,38″ S 41°28′44,22″ W
MT	Chernossolo Argilúvico	anfibolito	Unidade Italva	21°24′18,684 S 41°39′59,50 W
СХ	Cambissolo Háplico	sedimentos silto-argilosos não consolidados	Planícies Sedimentares do Quaternário	21°45'.723' S 41°17.359' W
MD	Chernossolo Rêndzico	mármore	Unidade Italva	21°24′5,148″ S 41°39′38,37 W
OX	Organossolo Háplico	depósitos sedimentares argilo-orgânicos (turfa)	Planícies Sedimentares do Quaternário	21°49′0,336″ S 41°24′56,95 W

Tabela 1. Caracterização, e localização dos seis solos em estudo

'Classificação de acordo com EMBRAPA, (2018).

3.1 Clima

A região de estudo apresenta um clima tropical úmido com verão chuvoso e inverno seco, com a temperatura do mês mais frio superior a 18°C. É classificada pelo sistema Koppen como clima do tipo *Aw*. A temperatura média é de 25,5°C, variando de 21,8 a 27,8°C ao longo do ano, com inverno seco e ensolarado, livre de geadas. A precipitação pluviométrica média anual é de 929 mm, variando de 522 a 1.635 mm. As chuvas se caracterizam por serem insuficientes e/ou mal distribuídas ao longo do ano, com grande probabilidade de ocorrência de veranico no mês de fevereiro. Tais condições afetam a produtividade e inviabilizam a indicação de diversas culturas em condições de sequeiro.

3.2 Geologia regional

Na parte elevada (colinas, morros e serras) do município de Campos dos Goytacazes (Figura 3), os solos são provenientes do intemperismo das rochas pré-cambrianas (gnaisses e granitos) e dos sedimentos terciários da Formação de Barreiras (Winter *et al.*, 2007). São solos que apresentam textura que variam de areno-argilosa a argilo-arenosa, geralmente bem drenados (CPRM, 2001). A região da baixada campista é constituída de uma associação de depósitos aluviais com solos de expressiva gleização (Martin et al., 1997), assim como Cambissolos. A geologia de Campos pode ser resumida em duas partes: Formação das Rochas do Embasamento Cristalino (Pré-Cambrianas) e Formação da Bacia Sedimentar (Fanerozoico e Cenozoico).

A região de estudo onde insere-se o município de Italva, na qual compõe a unidade litológica que leva o mesmo nome, (Figura 4), é composta de solos provenientes de materiais originários que incluem (i) sillimanita granada biotita gnaisse, (ii) hornblenda biotita gnaisse bandado intercalada com biotita gnaisse: e (iii) mármores predominantemente calcíticos (Menezes, 1975) com intercalação de anfibolitos (Sad *et al.,* 1980).



Figura 3. Geomorfologia da Área de Estudo. (Fonte: Modificado de CPRM, 2001).



Figura 4. Litologia da Área de Estudo. (Fonte: Modificado de CPRM, 2001).

3.3 Solos estudados

O Cambissolo Háplico (CX) é um solo argiloso formado sobre substrato aluvial e marinho que constitui as planícies fluviais (Figura 3) do rio Paraíba do Sul. De acordo com Martin et al. (1997), é constituído por argilas e siltes micáceos de tonalidades de coloração desde cinza a cinza-amarelada, acastanhada e areias quartzosas de coloração esbranquiçada, amarelo-esbranquiçada ou acinzentada com granulometria de muito fina a muito grossa, por vezes conglomeráticas, micáceas, feldspáticas e apresentando traços de minerais pesados (anfibólios e piroxênios). Os Cambissolos são solos minerais, não hidromórficos, com horizonte B incipiente subjacente a horizonte A (Embrapa, 2018). São solos pouco evoluídos, rasos, argilosos e com teores de silte relativamente elevados (tabela 2). Constituem as planícies sedimentares quaternárias (figura 4), e se caracterizam como solos de baixada abrangendo expressiva área do município (CPRM, 2001). É também resultante de uma sequência de eventos transgressivos e regressivos do nível do mar (Winter et al., 2007). Essas variações marcaram períodos cíclicos de erosão e sedimentação dos depósitos continentais e marinhos, que modelaram a atual geomorfologia da região.

O Organossolo Háplico (OX) é constituído por sedimentos depositados em ambientes de água doce a salobra, formados pelos depósitos de lagos, onde o sedimento característico é uma argila plástica de coloração que varia de cinza ao cinza-negro, esta última, com alto conteúdo de matéria orgânica, e pelos depósitos de pântanos ou brejos, onde o material sedimentar característico é a turfa (Figura 5), predominantemente orgânica, com coloração negra (Martin *et al.*, 1997). Caracterizam-se por extensos terrenos constantemente alagados, que consistem em sedimentos de origem fluviais e fluviomarinhas (Figura 3) resultantes do ressecamento moderno das lagoas da região. De acordo com a Embrapa, (2018) Organossolos são solos orgânicos, hidromórficos, relativamente recentes, pouco evoluídos e originados de sedimentos quaternários (Figura 4), com horizonte H que pode ser precedido pelo horizonte A e seguido de horizonte glei apresentando textura muito argilosa (Tabela 2). Podem ser muito mal drenados, ocorrem em relevo plano, com altitudes entre 0 e 20 metros.



Figura 5. Material de origem dos solos da Área de Estudo. (Fonte: Modificado de CPRM, 2001).

O Argissolo Amarelo (PA) é derivado dos sedimentos terciários da Formação Barreiras. Esta unidade é constituída por sedimentos continentais derivados do intemperismo de materiais do embasamento cristalino e representada por níveis descontínuos e alternados de material friável e mal selecionado, desde arenoso, areno-argiloso a argiloso (Figura 5), constituído principalmente de grãos de quartzo, feldspato caulinizado, aparecendo também níveis conglomeráticos com seixos arredondados de canal fluvial e horizontes de concreções lateríticas (Winter *et al.,* 2007). Os Argissolos Amarelos (PA_s) são compostos por solos com horizonte B textural e apresentam sequência de horizontes do tipo A-Bt- C ou A-E-Bt-C (Embrapa, 2018). O horizonte A apresenta granulometria franco-argiloso-arenosa enquanto o horizonte Bt, textura muito argilosa (Tabela 2). São solos bem drenados, presentes em relevo aplainado (Figura 3), em altitudes relativas que variam de 15 a 80 m.



Figura 6. Argissolo Amarelo coletado nas proximidades da Polícia Federal em Campos dos Goytacazes - RJ.

O Argissolo Vermelho (PV) é proveniente do Complexo Cristalino de idade Pré-Cambriana. De acordo com a Embrapa, (2018) a granulometria revela ser comum a textura franco-argiloso-arenosa no horizonte A e argilosa no horizonte Bt (Tabela 2). Há também heterogeneidade litológica dos blocos que o compõem (CPRM, 2001). Caracteriza-se pela presença de matriz argilo-arenosa (Figura 5), de coloração amarelada ou amarronzada provenientes de granitos e gnaisses (Silva e Cunha, 2001). Os Argissolos Vermelhos (PV) compreendem solos com horizonte B textural, com sequência de horizontes A-Bt-C ou A-E-Bt-C).



Figura 7. Argissolo Vermelho coletado na localidade de Ibitioca no município de Campos dos Goytacazes- RJ. Fonte (Júlio, 2020).

O Chernossolo Argilúvico (MT) que se encontra na unidade de Italva apresenta fertilidade bastante elevada (Embrapa, 2018), logo as condições para o enraizamento das plantas neste solo são muito boas. Os materiais de origem estão associados a anfibolitos na região estudada (Sad *et al.*, 1980). De acordo com a Embrapa (2018), geralmente ocorrem em relevo ondulado ou fortemente ondulado, morros e colinas (Figura 3). São solos que apresentam horizonte A chernozêmico seguido por horizonte B textural, em que a granulometria no horizonte A revela ser franco-argiloso-arenosa (Tabela 2).



Figura 8. Chernossolo Argilúvico coletado no município de Italva. Fonte (Júlio, 2020)

O Chernossolo Rêndzico (MD) presente na unidade Italva revela desenvolvimento pouco avançado e apresenta baixa profundidade (Embrapa, 2018). A origem a partir de materiais como mármore, e principalmente rochas calciossilicáticas (Menezes, 1975) em associação à precipitação pluvial baixa, irregular e/ou concentrada em curto período, contribui para acumulação de carbonato de cálcio, sobretudo no horizonte C. O clima tropical, com pouco fornecimento de biomassa primária, associado à precipitação baixa, também torna a decomposição do material vegetal um processo rápido (Embrapa, 2018). O horizonte A, apresenta granulometria franco-argiloso-arenosa (Tabela 2).



Figura 9. Chernossolo Rêndzico coletado no município de Italva. Fonte (Júlio, 2020).

3.4 Análise granulométrica

Para a quantificação das frações granulométricas, as amostras de solo (20 g de TFSA) foram dispersas em 200 mL de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, mediante agitação por 16 horas em mesa agitadora horizontal a 120 rpm (Embrapa, 2017). A fração areia foi obtida por tamisamento, após secagem em estufa (105°C) por 48 h e pesagem, sendo o teor (%) calculado em relação à massa de terra fina seca em estufa (TFSE) utilizada na análise. A suspensão que passou pela peneira, contendo argila + silte, foi recolhida em provetas de 1 L, completando-se o volume com água. A fração argila foi determinada pelo método da pipeta, coletando-se, a 5 cm de profundidade, após sedimentação do silte (seguindo tempo calculado pela lei de Stokes), uma alíquota da suspensão (50 mL), que foi então também seca em estufa (105°C) e pesada. O cálculo do teor de argila (%) em relação à TFSE foi feito considerando a fração da suspensão coletada por pipetagem, após desconto do peso obtido na prova em branco (secagem da alíquota de 50 mL coletada em uma proveta de 1 L contendo

apenas a solução dispersante e água). O teor de silte foi determinado pela diferença entre a amostra utilizada (TFSA) e as frações areia e argila.

3.5 Determinação do pH

O procedimento consistiu em colocar 10 mL de solo (TFSA) em copo plástico de 100 mL numerado. Em seguida foi adicionado 25 mL de líquido (solução aquosa, KCI 1 mol L⁻¹), sendo a amostra agitada com bastão de vidro individual e deixada em repouso por uma hora. Posteriormente, os eletrodos foram mergulhados na suspensão homogeneizada para proceder a leitura do pH.

3.6 Extração e determinação do cálcio, magnésio, potássio e sódio trocáveis

O princípio consistiu na extração dos elementos trocáveis com solução normal de acetato de amônio pH 7,0 e determinação dos seus teores no extrato. Para esta análise foram pesados 5 g de TFSA em erlenmeyer de 125 mL, foi adicionado 50 mL da solução de acetato de amônio 1 mol L⁻¹ com pH 7,0 e agitado mecanicamente por dez minutos. Em seguida, o material foi decantado por dezesseis horas e com uma pipeta foram retirados aproximadamente 10 mL do sobrenadante e transferidos para frasco de 25 mL. Logo após, foi transferido (com micropipeta) 0,5 mL desse extrato para frasco de 15 mL e adicionado 4,5 ml da solução de óxido de lantânio (0,177 %, v/v; 400 mL da solução de La₂O₃ a 0,2 % + 50 mL de água deionizada). Com auxílio do espectrofotômetro de absorção atômica, foram efetuadas as leituras para determinação de cálcio e magnésio. No extrato que sobrou no frasco de 25 mL, foram feitas as leituras para determinação do sódio e potássio, em fotômetro de chama.

3.7 Capacidade de troca de cátions (CTC) e bases trocáveis e acidez extraível

Foi utilizado o método do acetato de Ca a pH 7,0 de acordo com Embrapa (2017). Para esta análise foram pesados 10 g de solo (TFSA), que foram colocados em erlenmeyer de 200 mL juntos a 150 mL de solução de acetato de cálcio pH 7,0. Em seguida o erlenmeyer foi fechado com rolha de borracha e agitado com movimentos circulares, evitando molhar a rolha. Foi necessário repetir esta operação várias vezes ao dia. Depois da última agitação, foi desfeito o

montículo que fica na parte central do fundo do erlenmeyer e deixado em repouso durante uma noite. Em seguida foi utilizado o sobrenadante da solução para a determinação da acidez extraível (H⁺ + Al³⁺).

3.8 Acidez trocável

Para extração da acidez trocável (Al³⁺), foi utilizado o método do KCl 1 mol L⁻¹, de acordo com a Embrapa (2017). Para esta análise foram pesados 10 g de solo (TFSA) e colocados em erlenmeyer de 125 mL juntos a 50 mL de KCl 1 mol L⁻¹. Em seguida, a amostra foi agitada manualmente algumas vezes e deixada em repouso durante 30 minutos. Logo após, foi filtrada em papel filtro tipo Whatman nº 42 de 5,5 cm de diâmetro, adicionando duas porções de 10 mL de KCl mol L⁻¹. Em seguida, foram adicionadas ao filtrado 6 gotas de fenolftaleína a 0,1 %, sendo realizada a titulação com NaOH 0,1 mol L⁻¹ até o aparecimento da cor rosa.

3.9 Determinação de carbono orgânico

Para este procedimento foi necessário triturar 1 g de TFSA. Em seguida, foi adicionado 5 mL da solução de dicromato de potássio 1,25 mol L⁻¹ e 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Bolinhas de vidro foram adicionadas para ajudar na digestão, que foi feita em temperatura aumentada gradativamente até atingir 150 °C. Depois, as amostras foram deixadas em repouso por uma hora. Em seguida foram adicionados 50 mL de cloreto de bário 0,5 %. Após 16 horas em repouso, foi feita a leitura no espectrofotômetro a 600nm.

3.10 Procedimentos de preparação e análise mineralógica da amostra

Para as análises de difração de raios X (DRX), as amostras foram preparadas de acordo com o procedimento adaptado de Jackson (1985). A amostra do horizonte hístico do Organossolo foi tratada com peróxido de hidrogênio (30 %, v/v) para eliminar a matéria orgânica (MOS), adicionando-se 100 mL de água destilada e 25 mL de peróxido de hidrogênio. Depois que a oxidação da MOS ocorreu, as amostras foram centrifugadas a 2.000 rpm durante 5 minutos e foi descartado o sobrenadante. Em seguida foi feita a adição de 25 mL de acetato de sódio 1 mol L⁻¹, nova centrifugação e descarte do sobrenadante,
para a eliminação do excesso de sais orgânicos remanescentes. Nas demais amostras não foi usado este tratamento, para evitar a alteração das estruturas minerais com o uso de reagentes mais fortes.

Posteriormente, as amostras foram dispersas em solução diluída de Na₂CO₃ (pH ~ 8,6), seguidas de agitação em agitador horizontal por 16 horas, a 120 rpm. O material foi peneirado (malha de abertura de 0,053 mm) e a fração areia retida, sendo posteriormente seca e armazenada para análises químicas e mineralógicas. As frações silte e argila, em suspensão na solução dispersante, foram colocadas em provetas de 1 L para separação das mesmas por meio de procedimento de decantação, com tempo calculado pela lei de Stokes. A fração argila foi sifonada progressivamente, por vários dias, até sua completa separação da fração silte. A suspensão contendo argila foi armazenada em garrafas plásticas e floculada com soluções de CaCl₂ e outra parte foi floculada com KCl (para a identificação completa dos filossilicatos no DRX), nas concentrações de 1 mol L⁻¹. Essas soluções saturaram a entrecamada dos filossilicatos com Ca e K, respectivamente, para a confecção das lâminas que foram usadas nas análises de DRX. Após a separação completa, as amostras na fração argila, saturadas com Ca e K foram centrifugadas diversas vezes em solução contendo etanol 95% (v/v), para a remoção do excesso de cloretos formados durante a saturação. As amostras foram consideradas livres de cloretos após não apresentarem reação com AgNO₃ 0,1 mol L⁻¹.

As suspensões contendo amostras de fração argila saturada com Ca e K foram transformadas em pó após liofilização, para pesagem e subsequente dispersão em equipamento de ultrassom. Esse material foi usado para a confecção de lâminas orientadas para estudo dos filossilicatos no DRX descrito nos tópicos subsequentes. O preparo das lâminas orientadas se deu por meio da deposição do material em suspensão sobre a superfície da lâmina de vidro, seca ao ar por 12 horas, atingindo uma proporção mínima de 10 mg cm⁻². As amostras saturadas com K foram lidas após aquecimento a 550°C em mufla, para a confirmação da existência de filossilicatos 1:1 e distinção entre grupos de filossilicatos 2:1. As amostras saturadas com Ca foram estudadas no DRX em temperatura ambiente e após solvatação com etileno-glicol, para confirmação da presença de filossilicatos com camadas expansivas.

3.11 Difratometria de raios X (DRX)

As frações areia, silte e argila foram estudadas pelo DRX para a identificação dos minerais predominantes. As amostras da fração argila foram estudadas por meio de amostras orientadas e saturadas, já descritas no item anterior. Amostras de silte e areia, moídas e peneiradas em peneira de abertura de 0,053 mm, foram estudadas como montagens em pó, não orientadas. As leituras foram feitas em equipamento de DRX *Rigaku Miniflex II* (Figura 12), sob corrente de 30 kV e 10 mA, radiação de CuK α (λ = 0,15418 nm), equipado com monocromador de grafite, fenda Soller de 2º e fenda divergente de 1º. As leituras foram efetuadas no intervalo de 3 a 70º 2θ, passo de 0,02º 2θ e velocidade de 1 segundo por passo. As lâminas orientadas da fração argila foram estudadas no intervalo de 3 a 30º 2θ, passo de 0,02º 2θ e velocidade de 3 segundos por passo, nas mesmas condições instrumentais das amostras das frações areia e silte.



Figura 10. Equipamento de DRX *Rigaku Miniflex II* utilizado nas leituras das amostras de solo.

3.12 Modelagem dos padrões de DRX da fração argila

Os padrões das amostras saturadas com Ca e glicoladas foram submetidos ao procedimento de modelagem, com o uso do programa de computador *NEWMOD 3.2* (Reynolds e Reynolds, 1996). Essa técnica possibilita a identificação de fases interestratificadas, sobretudo as que não possuem máximas visíveis nos padrões experimentais, além da quantificação de todos os filossilicatos e da descrição de suas propriedades cristaloquímicas. 0 procedimento consiste, basicamente, na inserção de padrões individuais de diferentes filossilicatos (puros ou interestratificados) que, somados, produzem um difratograma calculado (orientado em relação aos planos 001) que deve se ajustar à linha experimental produzida na análise de DRX. O ajuste é feito por meio da variação das propriedades cristalográficas e químicas de cada mineral (além de variáveis instrumentais do próprio difratômetro), que modificam a intensidade e formato dos picos. Essa modificação é registrada em tempo real pelo programa, que altera a linha calculada final à medida que as propriedades de cada mineral também são alteradas. Esse procedimento tem sido recentemente aplicado a amostras de solos com mineralogia complexa, demonstrando ampla presença de filossilicatos interestratificados nas frações < 2 µm de solos (Hubert et al., 2009; Dumon et al., 2014; Andrade et al., 2018, 2019)

O cálculo da posição de cada pico e de sua intensidade é controlado pelas seguintes variáveis: espaçamento dos picos basais (d); distribuição e quantidade das camadas em fases interestratificadas (parâmetro R, *reichweite*, descrito pela estatística markoviana), que pode ser descrita como R0 – distribuição aleatória de uma camada em relação à outra ao longo do eixo Z, R1 – distribuição ordenada das camadas, sendo a presença de uma camada sempre prevista por uma camada da outra fase ou R3 – distribuição ordenada das camadas, com a presença de uma camada precedida sempre por 3 camadas diferentes (Moore e Reynolds, 1997); teor de Fe octaedral (em átomos por meia cela unitária); teor de K na entrecamada de ilita (em átomos por meia cela unitária); número médio e máximo de camadas ao longo do eixo por domínio cristalino coerente (Nmed e Nmax), assumindo uma distribuição logarítmica dos valores (esta variável controla o formato do pico e parte de sua intensidade, sendo os maiores valores relacionados à maior cristalinidade).

Além das variáveis mencionadas, intrínsecas a cada fase inserida, a intensidade também é afetada por variáveis instrumentais do equipamento do DRX, tais como: raio médio do goniômetro (estabelecido em 15 cm), ângulo de abertura das fendas Soller (mantidas em 2º para as duas fendas), abertura da

fenda divergente (mantida em 1°), padrão de referência de intensidade do quartzo puro (com intensidade de 30.000 u.a.), dimensão da lâmina usada nas leituras (de 3 cm). O fator de orientação para os cristalitos foi mantido como padrão (σ = 12) e o coeficiente de absorção de raios X (µ/ ρ) em 45, padrão para filossilicatos. Para maiores detalhes sobre o desenvolvimento teórico das equações relacionadas à modelagem dos padrões orientados, ver Moore e Reynolds (1997) e Drits e Tchoubar (1990).

A quantidade de camadas dos principais filossilicatos por amostras, considerando sua distribuição em fases puras ou interestratificadas, foi calculada com base na equação (Eq. 1):

$$TC_A$$
 (%) = $\frac{\sum (In_A X Pn_A)}{100}$ (Eq. 1)

TC_A – porcentagem total da camada do filossilicato A na amostra;

In_A – porcentagem de camadas do mineral A em um filossilicato n;

Pn_A – porcentagem do filossilicato n na amostra.

3.12 Extração e determinação de K trocável

O K trocável foi extraído com solução Mehlich-1. O procedimento consistiu em pesar 1 g de TFSA e adicionar 50 mL de solução Mehlich-1 (H_2SO_4 0,0125 mol L⁻¹ + HCl 0,05 mol L⁻¹) em um Erlenmeyer de 125 mL. O sistema foi levado a agitação mecânica por 5 min em mesa agitadora com velocidade de 200 rpm, com controle de temperatura em 24°C e deixado em repouso por uma noite. O sobrenadante foi filtrado em papel filtro comum com porosidade de 205 µm. O teor de K foi determinado por fotometria de chama (Bernardi et al., 2002; Bortolon et al., 2009). As amostras foram analisadas em triplicatas, para cada horizonte amostrado dos diferentes solos.

3.13 Extração e determinação de K não trocável

A extração do K não trocável pelo método de incubação com tetrafenil borato de sódio (Na-TFB) consiste em pesar 1 g das diferentes frações granulométricas e colocar em tubo de digestão de 90 mL, juntamente com 0,2 g de (Na-TFB) e 6 mL de solução de NaCl 1,7 mol L⁻¹ + EDTA 0,01 mol L⁻¹ como solução de extração de acordo com o método original de Cox et al. (1996). A inclusão do EDTA é para prevenir decomposição da solução de Na-TFB pela presença de ferro ou íons de metais pesados. Os tubos foram agitados para misturar o conteúdo, cobertos com filme plástico e, logo após, foram colocados em estufa com temperatura a 20°C, por 48 h. Ao final deste tempo, 20 mL de NH₄CI 0,5 mol L⁻¹ foram adicionados para precipitar o Na-TFB remanescente, juntamente com 3 mL de CuCl₂ 1 mol L⁻¹. Os tubos foram colocados em um bloco de digestão a 125°C e aquecidos por 20 min até o precipitado do TFB ter desaparecido. Uma vez retirados do bloco, os tubos foram resfriados e 0,8 mL HCl 50 % (v/v) foram adicionados (para evitar precipitação de sais de EDTA). Em seguida, foram adicionados 80 mL de água deionizada. O K foi determinado em fotometria de chama (Pratt, 1965). As amostras foram analisadas em triplicatas, para cada horizonte amostrado dos diferentes solos.

3.14 Análises estatísticas (Correlação de Spearman)

As informações obtidas das extrações de potássio e as frações granulométricas do solo foram submetidas à estimativa dos coeficientes de correlação linear de Spearman (r) e os resultados mais significativos foram desdobrados e obtidos os coeficientes, por meio do uso do programa computacional *Stat Soft Statistica 8.0*. Após a estimativa numérica foi aplicada a análise dos gráficos de dispersão, os quais resultaram na interpretação final dos dados.

4 - RESULTADOS

4.1 Análises granulométrica e química

Na Tabela 2 são apresentados os teores das frações granulométricas e a classificação textural dos solos em estudo. O horizonte Bt do perfil PV e os horizontes A e Bi do CX apresentaram textura argilosa. O horizonte Bt do perfil PA e os dois horizontes do OX apresentaram textura muito argilosa. O perfil MT no horizonte B apresentou textura areia franca. Os perfis PA, PV, MD e MT no horizonte A, apresentaram textura franco-argiloso-arenosa.

Perfil	Horizonte	zonte Areia Silte Argila			Classificação Textural ²			
	-	-						
PA	А	61,1	4,4	34,5	Franco-argiloso-arenosa			
PA	Bt	27,7	4	68,3	Muito argilosa			
PV	А	60,1	9,4	30,5	Franco-argiloso-arenosa			
PV	Bt	36,7	6,9	56,4	Argilosa			
MT	А	60,5	6,1	33,4	*Franco-argiloso-arenosa			
MT	Bt	64,6	23,5	11,9	*Areia franca			
CX	А	9,7	37,4	52,9	Argilosa			
CX	Bi	5,2	39,5	55,3	Argilosa			
MD	А	49,8	27,7	22,5	Franco-argiloso-arenosa			
OX	А	10,5	29,2	60,3	Muito argilosa			
OX	Н	1,75	2,45	95,8	Muito argilosa			

Tabela 2 - Análise granulométrica e classificação textural para os seis solos em estudo

¹a soma da areia + silte + argila equivale a 100%.

²classificação textural do solo consultado pelo triângulo textural (EMBRAPA, 1997).

*alto teor de areia provocado pelo Fe₂O₃.

Na Tabela 3 são apresentadas as características químicas dos solos estudados. Os Chernossolos, Argilúvico e Rêndzico, apresentaram os maiores valores de pH, enquanto o Organosssolo apresentou os menores. Os perfis MT no horizonte Bt e MD no horizonte A, apresentaram os maiores teores de fósforo. Todos os solos apresentaram diminuição do teor de potássio trocável com a profundidade, com destaque para os perfis CX e MT, que apresentaram respectivamente os maiores teores nos horizontes A. Os Perfis MT e MD apresentaram as maiores porcentagens de saturação por bases, assim como maior capacidade de troca de cátions, provavelmente devido ao material de origem composto de anfibolito e mármore. A acidez trocável apresentada no perfil OX é caracterizada por elevados níveis de alumínio. Para todos os solos, a acidez não trocável é bastante superior à acidez trocável. Isso é mais pronunciado no Organossolo, possivelmente devido à maior concentração de grupos carboxílicos e fenólicos decorrente dos elevados terrores de matéria orgânica. O perfil OX apresentou, ainda, as maiores porcentagens de carbono orgânico, seguido pelo horizonte A nos perfis MD e MT.

Perfil	Horizonte	рΗ	Р	K+	Ca	Mg	AI	H+AI	Na	C-org	MO	CTC	SB	V	m	ISNa
		H_2O	mg/dm³			mmolo	c/dm ³			%	g/dm ³	mmol	c/dm ³	%	%	%
PA	А	4,4	5	0,60	8,70	3,80	8,90	43,30	0,50	1,30	18,96	56,90	13,60	24	40	1
PA	Bt	4,4	2	0,50	12,40	3,00	7,50	28,10	0,50	0,47	10,34	44,50	16,40	37	31	1
ΡV	А	5,7	3	1,40	18,10	11,20	0,50	23,00	0,70	1,61	20,69	54,40	31,40	58	2	1
PV	Bt	5,4	4	0,40	21,90	7,50	0,90	16,00	0,70	0,58	11,03	46,50	30,50	66	3	2
MT	А	6,4	5	2,30	183,50	40,50	0,00	22,30	1,10	2,18	40,69	249,70	227,40	91	0	0
MT	Bt	7,5	36	0,90	236,00	129,60	0,00	4,10	1,60	0,34	11,03	372,20	368,10	99	0	0
CX	А	5,8	11	4,20	60,80	51,00	0,00	37,30	2,30	1,91	35,34	155,60	118,30	76	0	1
CX	Bi	5,5	12	0,70	43,10	41,00	1,10	25,60	2,10	0,45	12,41	112,50	86,90	77	1	2
MD	А	7,8	29	1,30	331,20	59,00	0,00	0,00	1,50	3,70	53,79	393,00	393,00	100	0	0
MD	С	8,5	3	0,40	256,00	14,50	0,00	0,00	1,40	0,20	13,79	272,30	272,30	100	0	1
OX	Н	3,9	17	0,60	24,50	5,70	49,30	215,00	1,60	8,64	112,23	248,30	32,40	13	60	1
OX	С	4,2	6	0,40	12,80	4,60	60,20	229,30	1,10	6,34	106,03	248,20	18,90	8	76	0

Tabela 3. Características químicas dos seis solos estudados

pH em água.

P – Na – K – Mn- Extrator Mehlich 1.

Ca- Mg- Al- Extrator KCl-1mol/L. H + Al – Extrator Acetato de Cálcio 0,5 mol – pH 7,0.

SB = Soma das Bases Trocáveis.

SD = Sofna das Bases Trocavers.
CTC – Capacidade de Troca de Cátions a pH 7,0.
V – Índice de Saturação por Bases.
m - Índice de Saturação de Alumínio.
ISNa – Índice de Saturação de Sódio.
MO – Matéria Orgânica.

4.2 Difração de raios X

Nas Figuras 11 e 12 são apresentados os difratogramas da fração argila para o perfil PVA do Grupo Barreiras, dos horizontes A e Bt, respectivamente. Os difratogramas mostraram predomínio do argilomineral 1:1 identificado como caulinita (d = 0,719 - 0,359 nm) no horizonte A e (d = 0,715 - 0,358 nm) no horizonte Bt, a qual não sofreu expansão da entrecamada quando saturada com glicol, mas desintegrando-se quando aquecida a 550°C. Os difratogramas também revelaram a presença de goethita (d = 0,419 nm) no horizonte A. Na fração silte, os horizontes A e Bt tiveram difrações que revelaram picos referentes ao quartzo e caulinita. Na fração areia, foram encontrados apenas reflexos referentes ao quartzo, nos dois horizontes (os gráficos referentes às frações silte e areia são apresentados nos apêndices).



Figura 11. Difratograma de raios X da fração argila, com espaçamentos em nanômetro (nm) do perfil PA do Grupo Barreiras, horizonte A, submetida aos tratamentos com saturação de glicol, cálcio (Ca), e aquecida a 550°C após saturação com potássio (K 550). Ct (caulinita) e Go (goethita).



Figura 12. Difratograma de raios X da fração argila, com espaçamentos em nanômetro (nm) do perfil PA do Grupo Barreiras, horizonte Bt, submetida aos tratamentos com saturação de glicol, cálcio (Ca), e aquecida a 550°C após saturação com potássio (K 550). Ct (caulinita).

Nas Figuras 13 e 14 são apresentados os difratogramas das amostras da fração argila do perfil PV, nos horizontes A e Bt, respectivamente. Os difratogramas apresentaram picos que revelaram a presença de argilomineral 1:1, identificado como caulinita no horizonte A (d= 0,718 - 0,358 nm) e no horizonte Bt (d= 0,715 - 0,358 nm), que não sofreu expansão das entrecamadas quando saturada com glicol, mas se colapsou quando aquecida e saturada com potássio a 550°C. Os difratogramas revelaram ainda a presença de picos de baixa intensidade referentes à ilita (d= 1,000 - 0,497 - 0,340 nm) no horizonte A e no horizonte Bt (d= 1,000 – 0,500 - 0,333 nm). No horizonte A, o difratograma revelou pico referente à goethita (d= 0,420 nm). Picos de baixa intensidade de argilomineral 2:1, identificado como vermiculita com hidróxi-Al entre camadas (VHE), foram identificados nos dois horizontes. Na fração silte, foram identificados picos que apontaram presença de quartzo, caulinita e gibbsita no horizonte A. O horizonte Bt apresentou picos que demonstraram presença de quartzo, caulinita, gibbsita, mica e feldspato. Na fração areia, os picos nos difratogramas revelaram presença de quartzo para os dois horizontes (os gráficos referentes às frações silte e areia são apresentados nos apêndices).



Figura 13. Difratograma de raios X da fração argila, com espaçamentos em nanômetro (nm) do perfil PVA, horizonte A, submetida aos tratamentos com saturação de glicol, cálcio (Ca), e aquecida a 550°C após saturação com potássio (K 550). Ct (caulinita), Go (goethita), il (ilita) e VHE (vermiculita com hidroxi-Al entre camadas).



Figura 14. Difratograma de raios X da fração argila, com espaçamentos em nanômetro (nm) do perfil PV, no horizonte Bt, submetida aos tratamentos com saturação de glicol, cálcio (Ca), e aquecida a 550°C após saturação com potássio (K 550). Ct (caulinita), il (ilita), e VHE (vermiculita com hidroxi-Al entre camadas).

Os difratogramas da fração argila do perfil CX, nos horizontes A e Bi, são apresentados nas Figuras 15 e 16. Os difratogramas apresentaram picos de ilita (d= 1,016 - 0,500 - 0,339 nm) no horizonte A e no horizonte Bi (d= 1,045 - 0,501 -0,338 nm), a qual foi identificada pela não alteração da estrutura quando saturada com glicol, assim como guando aguecida a 550°C. Também foi detectada caulinita (d = 0,717 - 0,358 nm) no horizonte A e no horizonte Bi (d= 0,723 - 0,358 nm), a qual não houve alteração guando saturada com glicol, mas sim colapso da estrutura quando aquecida a 550°C. Os difratogramas revelam também a presença de gibbsita (d= 0,486 nm) no horizonte A e no horizonte Bi (d= 0,489 nm), assim como picos que comprovam a presença de goethita (d=0,421 nm) no horizonte A e no horizonte Bi (d= 0,421 nm). Foi identificado pico referente à vermiculita (d= 1,487 nm) no horizonte B incipiente. Na fração silte dos dois horizontes, os difratogramas revelaram picos de quartzo, caulinita, gibbsita, mica e feldspato. Na fração areia, os difratogramas apresentaram picos referentes ao quartzo, caulinita, gibbsita e feldspato (os gráficos referentes às frações silte e areia são apresentados nos apêndices).



Figura 15. Difratograma de raios X da fração argila, com espaçamentos em nanômetro (nm) do perfil CX no horizonte A, submetida aos tratamentos com saturação de glicol, cálcio (Ca), e aquecida a 550°C após saturação com potássio (K 550). Ct (caulinita), il (ilita), Gb (gibbsita), Go (goethita).



Figura 16. Difratograma de raios X da fração argila, com espaçamentos em nanômetro (nm) do perfil CX no horizonte Bi, submetida aos tratamentos com saturação de glicol, cálcio (Ca), e aquecida a 550°C após saturação com potássio (K 550). Ct (caulinita), II (ilita), Gb (gibbsita), Go (goethita), Vm (vermiculita).

Os picos dos difratogramas da fração argila nos horizontes A e Bt do perfil MT, que estão representados nas Figuras 17 e 18, revelaram presença de caulinita (d = 0,720 - 0,358 nm) no horizonte A e no horizonte Bt (d= 0,724 - 0,357 nm), sendo que não houve alteração quando saturado com glicol, mas se colapsou após aquecimento a 550°C. Os reflexos detectaram presença de goethita (d= 0,423 nm) no horizonte A e no horizonte Bt (d= 0,421 nm). Foi identificado feldspato (d= 0,312 nm) no horizonte A e no horizonte Bt (d= 0,386 - 0,303 nm). Os picos dos difratogramas revelaram ainda a presença de argilomineral 2:1 expansivo, esmectita (d = 1,529 nm), que se expandiu para 1,788 nm no horizonte A e no horizonte Bt (d= 1,458) que se expandiu para 1,555 nm quando saturados com glicol. Os picos do difratograma também detectaram presença de talco (d= 0,935 nm). Na fração silte do horizonte A, os picos revelaram presença de quartzo, caulinita, feldspato e hornblenda. O horizonte B textural apresentou picos que revelaram os mesmos minerais do horizonte A, com adição da gibbsita. Na fração areia do horizonte A, os difratogramas

apresentaram minerais como quartzo, caulinita, feldspato e hornblenda (os gráficos referentes às frações silte e areia são apresentados nos apêndices).



Figura 17. Difratograma de raios X da fração argila, com espaçamentos em nanômetro (nm) do perfil MT no horizonte A, submetida aos tratamentos com saturação de glicol, cálcio (Ca), e aquecida a 550°C após saturação com potássio (K 550). Ct (caulinita), Ft (feldspatos), Go (goethita), Es (esmectita), Tc (talco).



Figura 18. Difratograma de raios X da fração argila, com espaçamentos em nanômetro (nm) do perfil MT no horizonte Bt, submetida aos tratamentos com saturação de glicol, cálcio (Ca), e aquecida a 550°C após saturação com potássio (K 550). Ct (caulinita), Ft (feldspatos), Go (goethita), Es (esmectita).

O difratograma da fração argila do horizonte A do perfil OX está representado na Figura 21. Os picos revelaram presença de caulinita (d = 0,723 – 0,359 nm), gibbsita (d= 0,487 nm), e argilomineral 2:1 identificado como VHE (d= 1,477 nm). Foram identificados picos de baixa intensidade referentes à ilita (d= 1,000 – 0,333 nm). Na fração silte o difratograma revelou presença de quartzo, caulinita e gibbsita. Na fração areia, os picos revelaram presença de quartzo e caulinita (os gráficos referentes às frações silte e areia são apresentados nos apêndices).



Figura 19. Difratograma de raios X da fração argila, com espaçamentos em nanômetro (nm) do perfil OX no horizonte A, submetida aos tratamentos com saturação de glicol, cálcio (Ca), e aquecida a 550°C após saturação com potássio (K 550). Ct (caulinita), Gb (gibbsita), VHE (vermiculita com hidroxi-Al entre camadas).

Na Figura 22 é apresentado o difratograma do horizonte H do perfil OX na fração argila. Há picos que revelaram presença de caulinita (d = 0,716 – 0,357 nm), e gibbsita (d= 0,485 nm). O difratograma apresentou ainda, picos de baixa intensidade referentes a ilita (d= 1,000 – 0,333 nm) e VHE (d= 1,400 nm). Na fração silte e areia, o difratograma revelou presença de minerais identificados como caulinita, gibbsita e quartzo (os gráficos referentes às frações silte e areia são apresentados nos apêndices).



Figura 20. Difratograma de raios X da fração argila, com espaçamentos em nanômetro (nm) do perfil OX no horizonte H, submetida aos tratamentos com saturação de glicol, cálcio (Ca), e aquecida a 550°C após saturação com potássio (K 550). Ct (caulinita), Gb (gibbsita), il (ilita), e VHE (vermiculita com hidroxi-Al entre camadas).

Os picos do difratograma do perfil MD na fração argila do horizonte A, apresentados na Figura 23, revelaram presença do mineral caulinita (d= 0,723 – 0,358 nm). Os reflexos mostraram ainda presença de mineral 2:1 expansivo, esmectita (d= 1,630 nm), que se expandiu para 1,719 nm quando saturado com glicol. Na fração areia, os reflexos dos picos revelaram presença de quartzo, hornblenda, carbonato de cálcio e feldspato (o gráfico referente à fração areia é apresentado nos apêndices). O difratograma para a fração silte do horizonte A do perfil MD não pôde ser obtido devido à insuficiência de material.



Figura 21. Difratograma de raios X da fração argila com espaçamentos em nanômetro (nm) do perfil MD no horizonte A, submetida aos tratamentos com saturação de glicol, cálcio (Ca), e aquecida a 550°C após saturação com potássio (K 550). Ct (caulinita), Es (esmectita).

Os picos do difratograma na fração argila do horizonte C, do perfil MD, apresentados na Figura 24, revelaram presença de calcita (d= 0,442 - 0,382 - 0,303 - 0,300 - 0,257 - 0,248 - 0,227 - 0,228 - 0,190 - 0,187 nm). Também foi detectada a presença de caulinita (d= 0,715 - 0,359 nm) e vermiculita (d= 1,486 nm). Na fração silte, o difratograma revelou somente presença de calcita. Na fração areia os picos revelaram presença de calcita, quartzo, hornblenda e feldspato (os gráficos referentes às frações silte e areia são apresentados nos apêndices).



Figura 22. Difratograma de raios X da fração argila, com espaçamentos em nanômetro (nm) do perfil MD, no horizonte C. Ca (calcita), Ct (caulinita), Vm (vermiculita). Não foi possível fazer a análise com glicol e aquecimento a 550°C, devido ao excesso de cálcio nesta amostra.

4.3 Modelagem dos padrões de DRX da fração argila

Os resultados da modelagem confirmam algumas tendências descritas pela interpretação experimental, mas demonstram a presença de diversas fases interestratificadas com ordenamento R0, que não produzem máximos visíveis nos padrões experimentais devido à maior desordem estrutural provocada pela interestratificação (alargamento dos picos; Moore e Reynolds, 1997). Nenhum mineral interestratificado R1 ou R3 (camadas ordenadas ao longo do eixo Z) foi detectado. As regiões dos difratogramas com backgrounds mais pronunciados foram ajustadas com a presença dessas fases, embora outras partes não foram devidamente ajustadas devido à presença de óxidos de Fe, quartzo e mesmo feldspatos (para as amostras do perfil MT), uma vez que o NEWMOD 3.2 não simula a intensidade gerada por esses minerais. A Figura 25 apresenta os padrões calculados, sobrepostos aos experimentais (saturados com Ca e glicolados). As Figuras 26 a 29 apresentam alguns exemplos de amostras com todas as fases inseridas e suas respectivas proporções, além da diferença entre o experimental e o calculado. O conjunto de minerais por amostra e suas propriedades cristaloquímicas se encontra resumido na Tabela 4.

As amostras do PA são dominadas por duas populações de caulinita pura (Tabela 4). A primeira, com altos valores de N max e N med (maior cristalinidade) e elevados teores de Fe octaedral, representa de 74 a 88 % dos filossilicatos e é responsável pelo máximo visível nos padrões experimentais. É um mineral tipicamente descrito nos solos bem intemperizados da Formação Barreiras (Melo et al., 2001; Corrêa et al., 2008). A segunda se refere à caulinita com menores valores de N max e N med e sem Fe octaedral, em proporções consideravelmente menores. Na amostra do horizonte A deste solo, caulinita-ilita R0 (C-I) predominantemente ilítica (95 % de camadas ilíticas) e uma fase ilita-VHE (I-VHE) com valores de N max e N med intermediários a baixos, respectivamente, foram também detectadas. Ambas as fases se mostram em baixas proporções (Tabela 4).

As amostras do PV e do OX também são dominadas por fases cauliníticas puras (de maior N max e N med) e com alto teor de Fe octaedral, mas há maior proporção de fases C-I, com variadas proporções de camadas dos dois minerais, sendo as fases ilíticas responsáveis pelo máximo visível próximo a 1,00 nm (com valores moderadamente altos de N max e N med). As fases C-I cauliníticas não produzem máximos visíveis nos padrões experimentais, mas se ajustam à intensidade produzida pelo background adjacente aos máximos da fase caulinítica pura mais ordenada, um padrão observado em solos pouco desenvolvidos de clima subtropical (Andrade et al., 2019). Além desses minerais, também foram detectadas proporções relativamente pequenas de I-VHE com predominância de camadas de VHE (~80-90 %) e ilita-vermiculita (I-V) no horizonte hístico do OX, com maiores proporções de camadas de ilita (71 %). Em ambos os casos, os valores de N max e N med são baixos, denotando baixa cristalinidade.

As amostras do CX apresentam predominância de caulinita pura (56 % no horizonte A e 48 % no B), mas a proporção de C-I com predominância de camadas ilíticas é notavelmente maior. As fases C-I com predominância de camadas cauliníticas e valores moderados de Nmax e Nmed se mantêm quantitativamente importantes, mas C-I com maior proporção de ilita (> 90 %) é que produz os máximos visíveis a 1,00 nm. Esse mineral representa 29 % dos filossilicatos no horizonte A e 15 % no B. Além desses minerais, I-V com predominância de ilita e baixos valores de N max e N med compõem as amostras, em proporções maiores no horizonte A.

As amostras dos dois Chernossolos estudados (MT e MD) diferem das demais pela quantidade expressiva de interestratificados caulinita-esmectita (C-E) e baixas proporções de interestratificados contendo ilita. O máximo reconhecido nos padrões experimentais como caulinita (0,715 e 0,358 nm) é, na realidade, C-E com 99-98 % de caulinita, com valores de N med e N max inferiores aos observados na caulinita pura das demais amostras e suas proporções são bem inferiores às observadas nas demais amostras. As amostras do horizonte B do MT e do horizonte do MD possuem diversas fases com C-E com proporções crescentes de camadas esmectíticas. Os valores de Nmax e N med se reduzem à medida que a proporção de camadas esmectíticas de C-E aumenta. O mineral C-E com predominância de esmectita é o mais representativo no horizonte A do MD. No horizonte B do MT, a fase mais expansiva corresponde a vermiculita-esmectita (V-E), que é também a de maior proporção. Há ainda I-V, com proporções variáveis das camadas de ilita ou vermiculita e valores de N max e N med moderados.

Nas amostras do horizonte A do MT, a expansividade parcial observada nos padrões experimentais (até 1,5 nm após glicolação) se deve a I-V, com maiores proporções de vermiculita. Essa fase é a mais abundante na amostra. Uma fase I-V com maior proporção de camadas ilíticas também foi detectada, mas em menor proporção. A última fase introduzida nas modelagens dessa amostra foi o talco, mineral pouco comum em ambiente de solo, mas que foi o único capaz de produzir o máximo a 0,93 nm que aparece no padrão experimental.

O total de camadas de cada filossilicato nas amostras (distribuídas nos diferentes interestratificados e minerais puros) reforça a tendência apresentada nos resultados apresentados anteriormente (Figura 30). Nas amostras com predominância de caulinita (PA, PV e OX), os teores totais de caulinita oscilam de 76 a 80 %, com teores moderados de ilita e pequenos de VHE. Nas amostras do CX, as camadas de caulinita continuam a predominar (mais de 60 %), mas há notável aumento dos teores de ilita nos dois horizontes (35 e 28 %), além de pequena proporção de vermiculita. Nas amostras de MT e MD, os teores de camadas expansivas (vermiculita e/ou esmectita) tornam-se expressivos. Entretanto, a caulinita se mantém com alta expressividade e somente no horizonte B do MT os teores de minerais 2:1 ultrapassam os de caulinita. Essas

elevadas proporções de caulinita se devem à presença abundante de fases C-E (Tabela 4).

Tabela 4. Distribuição dos minerais detectados na modelagem dos padrões de DRX e variáveis cristaloquímicas associadas

Amostra	Mineral	% camadas	d001 A	d001 B	Fe caul	Fe esm	Fe ver	Fe ilt	K ilt	Hid. Al	N med	N max	% final
					Argissol	o Amar	elo						
Hor. A	caulinita	-	0,71 9	-	0,17	-	-	-	-	-	26	43	74
	caulinita	-	0,71 5	-	-	-	-	-	-	-	7	14	22
	C-I	5-95	0,71 5	0,99 8	0	-	-	0	0,8 0	-	7	14	4
	I-VHE	4-96	0,99 8	1,41 5	-	-	-		0,8 0	0,60	5	6	0
Hor. B	caulinita	-	0,71 5	-	0	-	-	-	-	-	22	39	88
	caulinita	-	0,71 5	-	0	-	-	-	-	-	7,7	14	12
	Argissolo Vermelho												
Hor. A	caulinita	-	0,71 7	-	0,17	-	-	-	-	-	21	34	69
	C-I	90-10	0,71 5	0,99 8	0,17	-	-	0	0,8 0	-	7	14	18
	C-I	11-89	0,71 5	0,99 8	0	-	-	0	0,8 0	-	7	14	12
	I-VHE	4-96	0,99 8	1,41 5	-	-	-	0	0,8 0	0,60	4,8	22	1
Hor. B	caulinita	-	7,19	-	< 0,01	-	-			-	19	39	77
	C-I	93-7	7,15	9,98	0	-	-	0	0,8 0	-	10,9	25	4
	C-I	11-89	7,15	9,98	0	-	-	0	0,8 0	-	8	23	17
	I-VHE	12-88	9,98	14,1 5	-	-	-	0	0,8 0	0,60	8,7	16	1
				0	rganoss	olo Háp	olico						
Hor. A	caulinita	-	7,15	-	0,85	-	-	-	-	-	19,7	37	50
	C-I	94-6	7,15	9,98	0,13	-	-	0,2 0	0,8 0	-	4,4	8	25
	C-I	19-81	7,15	9,98	-	-	-	0	0,8 0	-	3,3	10	17
	I-VHE	20-80	9,98	14,1 5	-	-	-	0	0,8 0	0,60	3,5	10	8
Hor H	caulinita	_	7 15	_	0.92	_	_	_	_	_	21	36	12
	C-I	95-5	7,15	9.98	0.11	-	-	0	0,8	-	6	14	33
	C-I	37-63	7,15	9,98	0.10	-		0	0 0,8	-	3.2	10	8
	I-V	71-29	9,98	14,3	-	-	0	0	0 0,8	-	2	14	7
	I-VHE	15-85	-	2 -	-	-	0	0	0 0,8 0	0,55	5,1	9	10

				(Cambiss	olo Háp	olico						
Hor. A	caulinita	-	7,16	-	< 0,01	-	-	-	-	-	15,7	38	56
	C-I	60-40	7,15	9,98	0	-	-	1,2 5	0,8 0	-	12	19	10
	C-I	8-92	7,15	9,98	0	-	-	0,4 0	0,8 0	-	8,5	15	29
	I-V	73-27	9,98	14,3 2	-	-	0		0,8 0	-	7	10	6
Hor B	oqulinita		7 20		0.01						22	40	10
HUL B	cauimita	-	7,20	-	0,01	-	-	- 0.7	- 0.8	-	23	40	40
	C-I	84-16	7,15	9,98	< 0,01	-	-	Ó	0	-	5,7	9	18
	C-I	9-91	7,15	9,98	0	-	-	0,3 5	0,8 0	-	7,2	15	14
	I-V	60-40	9,98	14,3 2	-	-	0	0,6 0	0,8 0	-	30,2	60	20
				Ch	ernosso	olo Argi	lúvico						
Hor. A	C-E	99-1	7,15	16,9	0,12	0	-	-	-	-	14	36	38
	C-E	93-7	7,15	16,9	0	0	-	-	-	-	4,3	16	33
	V-E	63-37	14,3 2	15,9	-	1,35	0	-	-	-	1,6	5	17
	I-V	87-13	9,98	14,3 2	-	-	1,25	1,4 0	0,8 0	-	12,9	36	9
	talco	-	9,30	-	-	-	-	-	-	-	14,5	37	3
Hor. B	C-E	98-2	7,15	16,9	< 0,01	0	-	-	-	-	12,1	28	20
	C-E	93-7	7,15	16,9	0,01	0,33	-	-	-	-	3,9	19	16
	C-E	39-61	7,15	16,9	0	0	-	-	-	-	4,7	15	14
	C-E	1-99	7,15	16,9	0	1,18	-	-	-	-	1,8	10	12
	V-E	40-60	14,3 2	16,9	-	1,45	0,65	-	-	-	9,8	20	32
	I-V	74-26	9,98	14,3 2	-	-	0	0,8 5	0,8 0	-	2,9	11	5
				CI	hernoss	olo Rên	dzico						
Hor. A	caulinita	-	7,15	-	0	-	-	-	-	-	14,4	34	17
	C-E	98-2	7,15	16,9	0,36	0	-	-	-	-	5,2	14	19
	C-E	69-31	7,15	16,9	0	0,31	-	-	-	-	3	4	42
	C-E	36-64	7,15	16,9	0	0,6	-	-	-	-	3,5	9	14
	I-V	22-78	9,98	14,3 2	-	-	0	0,2 0	0,8 0	-	3,1	14	8

% camadas - proporção das camadas em cada interestratificado;

D001A e d001B – posição do pico 001 (em nm) de cada camada do interestratificado; Fe caul – Fe octaedral na caulinita para cada meia unidade de fórmula ou $O_5(OH)_4$;

Fe esm, Fe ver e Fe ilt - Fe octaedral em camadas de esmectita, vermiculita ou ilita, respectivamente, por meia unidade de fórmula ou O₁₀(OH)₂;

K ilt - K na entrecamada de ilita, por meia unidade de fórmula ou O₁₀(OH)₂;

Hid. Al - % porcentagem de ocupação da entrecamada do VHE por polímeros de hidróxido de Al;

N med e N max - número médio e máximo, respectivamente, de camadas por domínio coerente ao longo do eixo Z;

% final – proporção final de cada mineral nas amostras.





Figura 23. Padrões de DRX modelados (linha cinza sólida) sobrepostos aos padrões experimentais de amostras glicoladas e saturadas com Ca (linha preta tracejada). Os valores de intensidade se referem a unidades arbitrárias (u.a.).



Figura 24. Minerais inseridos na modelagem das amostras do Horizonte A do PV. As linhas cinzas correspondem aos minerais inseridos durante o procedimento. As porcentagens à direita se referem à proporção de cada um. Na parte superior, há a representação do padrão final modelado e da linha que indica a diferença (Dif.) entre o resultado final e o padrão experimental.



Figura 25. Minerais inseridos na modelagem das amostras do Horizonte A do OX. As linhas cinzas correspondem aos minerais inseridos durante o procedimento. As porcentagens à direita se referem à proporção de cada um. Na parte superior, há a representação do padrão final modelado e da linha que indica a diferença (Dif.) entre o resultado final e o padrão experimental.



Figura 26. Minerais inseridos na modelagem das amostras do Horizonte A do CX. As linhas cinzas correspondem aos minerais inseridos durante o procedimento. As porcentagens à direita se referem à proporção de cada um. Na parte superior, há a representação do padrão final modelado e da linha que indica a diferença (Dif.) entre o resultado final e o padrão experimental.



Figura 27. Minerais inseridos na modelagem das amostras do Horizonte A do MT. As linhas cinzas correspondem aos minerais inseridos durante o procedimento. As porcentagens à direita se referem à proporção de cada um. Na parte superior, há a representação do padrão final modelado e da linha que indica a diferença (Dif.) entre o resultado final e o padrão experimental.



Figura 28. Proporção total de camadas distribuídas nos diferentes minerais detectada pelo procedimento de modelagem realizado com o programa NEWMOD 3.2

4.4 Quantificações do potássio não trocável e trocável

Na Tabela 5 são apresentados os valores de K não trocável para as frações granulométricas argila silte e areia, assim como os teores de K trocável, para a TFSA dos seis perfis avaliados. Na fração argila, o perfil CX no horizonte A, apresentou 39 % a mais de teor de K não trocável, em relação ao horizonte Bi, sendo estes os que apresentaram os maiores teores de K não trocável, seguido pelo perfil MD nos horizontes A e C, respectivamente. Com a exceção do horizonte Bt do perfil PV, que apresentou quase o dobro de K não trocável, em relação ao horizonte A do mesmo solo, todos os outros perfis apresentaram diminuição do teor com a profundidade. O perfil PA apresentou nos horizontes A e Bt, os menores teores de K não trocável.

Na fração silte, os dois horizontes do perfil CX nos horizontes A e Bi, apresentaram os maiores teores de K não trocável. O horizonte Bi apresentou teor de 16,2 % maior em relação ao horizonte A. No perfil MT, o horizonte Bt apresentou teor 44,5 % maior em relação ao horizonte A. Os horizontes A e H do perfil OX e os horizontes A e Bt do perfil PA, apresentaram os menores teores de K não trocável. Na fração areia, os dois horizontes do perfil CX nos horizontes A e Bi, também apresentaram os maiores teores de K não trocável. Neste caso, o horizonte Bi apresentou teor de 43 % maior em relação ao horizonte A. No perfil MT, o horizonte Bt apresentou teor de 50 % maior em relação ao horizonte A. Os horizontes A e Bt do perfil PA, e o horizonte A do perfil PV, apresentaram os menores teores de K não trocável.

Perfil	Horizonte		² K trocável		
		Argila	Silte	Areia	No solo
PA	А	[*] 41,9 ± 5,2	83,8 ± 13,7	41,9 ± 13,7	21,9 ± 0,6
PA	Bt	41,7 ± 5,2	77,8 ± 10,4	44,9 ± 10,4	17,6 ± 1
PV	А	71,8 ± 9	167,6 ± 10,4	$50,9 \pm 5,2$	$64,8 \pm 3,6$
PV	Bt	137,6 ± 5,2	137,6 ± 13,7	71,8 ± 5,2	13,6 ± 1,2
MT	А	110,7 ± 5,2	131,7 ± 13,7	$65,8 \pm 5,2$	114 ± 4
MT	Bt	65,8 ± 5,2	224,4 ± 9	131,7 ± 13,7	33,9 ± 1,7
СХ	А	433,9 ± 5,2	$466,8 \pm 64,7$	496,7 ± 5,2	$209,5 \pm 5,6$
СХ	Bi	263,3 ± 39,1	571,5 ± 98,9	867,8 ± 185	34,9 ± 2
MD	А	161,6 ± 5,2	164,6 ± 5,2	116,7 ± 5,2	59,2 ± 7,7
MD	С	146,6 ± 13,7	158,6 ± 13,7	107,7 ± 5,2	15 ± 1,2
OX	А	74,8 ± 5,2	65,8 ± 18,7	119,7 ± 27,4	18 ± 0,6
OX	Н	62,8 ± 9	$74,8 \pm 5,2$	89,8 ± 18	17,5 ± 0,6

Tabela 5. Teores de K não trocável extraído na fração argila, silte e areia trocável dos seis solos em estudo

¹extração com tetrafenil borato de sódio (Na - TFB), ²extração com Mehlich -1.

*desvio padrão com base em três repetições.

O maior teor de K trocável da TFSA, extraído pelo Mehlich-1, foi detectado no horizonte A do perfil CX, que apresentou 83% a mais que o horizonte Bi do mesmo solo. O segundo maior teor foi identificado no horizonte A do perfil MT, que apresentou 70% a mais que o horizonte Bt. Os menores teores de K trocável foram identificados no horizonte Bt do perfil PV, seguido pelo horizonte C do perfil MD, horizonte H do perfil OX e horizonte Bt do perfil PA. Todos os perfis apresentaram diminuição do teor de K com a profundidade.

4.5 Análises estatísticas (Correlação de Spearman)

A porcentagem da camada de ilita apresentou significativa correlação (r = 0,76) com o teor de K não trocável da fração argila. Da mesma forma que o teor de K não trocável desta fração, correlacionou positivamente como a porcentagem da camada de ilita + vermiculita (r = 0,71), fases mais ilíticas (r = 0,62) e porcentagem das camadas de vermiculita + ilita + vermiculita-hidroxientrecamadas, que apresentaram correlação r = 0,60. A porcentagem da camada de caulinita apresentou correlação negativa (r = -0,61) com o teor de K não trocável da fração argila.

Tabela 6.	Matriz de	correlação	de 🖁	Spearman	para	as	variáveis	das	camadas	dos
minerais e	e potássio	não trocáve	l da	fração arg	ila					

	KNT-A	С	Е	V	Ι	VHE	V+I	V+I+VHE	Fase mais ilítica	2:1
KNT-A	1									
С	-0,61	1								
E	0,09	-0,54	1							
v	0,26	-0,84	0,68	1						
I	0,76	-0,42	-0,41	0,05	1					
VHE	-0,19	0,31	-0,44	-0,34	0,34	1				
V+I	0,71	-0,82	0,12	0,56	0,74	-0,13	1			
V+I+VHE	0,60	-0,74	-0,09	0,53	0,81	0,14	0,89	1		
Fase mais ilítica	0,62	-0,38	-0,49	0,03	0,96	0,33	0,76	0,81	1	
2:1	0,69	-0,97	0,54	0,75	0,45	-0,36	0,85	0.67	0,42	1

Matriz de correlação de Spearman para as variáveis, potássio não trocável na argila (KNT-A), caulinita (C), esmectita (E), vermiculita (V), ilita (I), vermiculita-hidroxi-entrecamadas (VHE), vermiculita + ilita (V+I), vermiculita + ilita + vermiculita-hidroxi-entrecamadas (V+I+VHE), minerais 2:1 (2:1). As correlações mais importantes estão assinaladas em negrito (p≤0,05).

5 - DISCUSSÃO

A composição mineralógica e as formas de K dependem do ambiente, material de origem, e estágio de evolução do solo, o qual é influenciado pela ação do intemperismo. Suas proporções podem variar de acordo com o solo e sua profundidade. O conhecimento da mineralogia e as formas de K presentes no solo contribuem para melhor predição do suprimento, da fixação e da biodisponibilidade deste nutriente (Curi *et al.,* 2005).

Os maiores teores de K não trocável e trocável encontrados no perfil CX podem estar associados à presença significativa de interestratificados C-I com dominância de camadas ilíticas, derivados de sedimentos silto-argilosos. Desta forma, a porcentagem de minerais modelados referentes à camada de ilita ratifica os teores de K não trocável da fração argila nos diferentes solos analisados como apresentado na Figura 29.



Figuras 29. Camadas de ilita e teor de K- não trocável da fração argila dos seis solos em estudo.

* O perfil PA no horizonte Bt, não apresentou interestratificado com camadas de ilita.

Neste sentido, a porcentagem da camada de ilita e os teores de K não trocável da fração argila, se correlacionam positivamente (Figura 30).



Figura 30. Correlação entre porcentagem da camada de ilita e K não trocável da fração argila.

Cambissolos Háplicos analisados na região central de Minas Gerais mostraram maior proporção de caulinita e subdominância de ilita na fração argila, o que contribuiu para a fonte de K total deste solo (Pereira et al., 2010). Um estudo sobre a taxa de fixação de K no solo, resultante da taxa de fertilização, revelou que a inserção de fertilizantes contribui para maior proporção de camadas de ilita e, consequentemente, para maior fixação do potássio no solo (Simonsson et al., 2009). Britske et al., (2011), analisando solos de várzea no RS, concluíram que os solos que apresentaram ilita são aqueles que tiveram altos teores de K estrutural e são aqueles que devem possuir maior reserva potencial para liberar K às plantas. Para estes autores, a reação com o Na-TFB pode ter atacado a estrutura dos minerais, já parcialmente intemperizados. possivelmente contribuindo para o alto teor de K não trocável da fração areia no perfil CX, apesar do predomínio de quartzo. Os feldspatos podem ter contribuído para os teores de K na fração silte.

As amostras do perfil PA que apresentaram, por meio da modelagem, predomínio de populações de caulinita pura e baixa porcentagem de interestratificados com camadas de ilita (figura 29), evidenciam que os minerais presentes contribuem com pouco potássio e estão associados aos baixos teores de K não trocável e trocável. Perfis de Argissolo formados sobre sedimentos da formação Barreiras têm a caulinita como o principal mineral da fração argila (Melo et al., 2002), tendo teores de K normalmente muito baixos (Melo *et al.,* 2009). Na fração silte foram encontrados predomínio de caulinita e quartzo. Na fração areia foi detectado predomínio de quartzo, sendo minerais que não apresentam reserva de potássio (Melo *et al.,* 2004).

As amostras do perfil PV também apresentaram dominância de argilominerais com fases cauliníticas puras, justificando os teores de K não trocável e trocável deste solo. Contudo, a proporção significativa de fases interestratificadas C-I, com variadas proporções de camadas dos dois minerais, pode ter contribuído para aumento dos teores de K quando comparado com PA. O material de origem (gnaisses e granitos) também é fonte de minerais contendo K no PV, como micas e feldspatos, levando ao aumento das reservas de K no solo. Na fração silte, as proporções de mica podem ter contribuído para contabilização do K, apesar da dominância de quartzo e caulinita. O predomínio de quartzo na fração areia pode ter contribuído com o baixo teor de potássio. De

acordo com a pesquisa desenvolvida em Argissolo por Chaves *et al.*, (2015), mesmo com teores expressivos de K total, não foram identificadas reflexões por DRX de minerais primários com fontes de K na fração areia, que apresentou padrão apenas de quartzo.

A expressiva presença de C-E e as baixas proporções de minerais interestratificados contendo ilita, encontrada nos perfis MT e MD, corroboram com a retenção do nutriente e os teores de K não trocável e trocável neste solo. O anfibolito é rico em hornblenda e plagioclásio, o que deve gerar 2:1 expansivos que podem reter K, mas não geram quantidades pronunciadas de I ou I-V ou V, ricos em K não trocável, no perfil MT. Interestratificados C-E também foram encontrados em horizonte A de um Chernossolo por Castilho *et al.*, (2002). Processos de aumento de carga na camada de esmectita podem contribuir para a fixação do K no solo (Curi *et al.*, (2005). Na fração silte, os feldspatos podem ter contribuído para os teores de K. Na fração areia, em que se observou predomínio de quartzo, a presença de feldspatos pode estar associada aos teores de K.

No perfil do Organossolo foi observada dominância de fases cauliníticas puras, mas também contendo significativa proporção de fases de C-I com proporções relativamente pequenas de I-VHE, e proporções de I-V no horizonte hístico. Estes interestratificados podem estar associados aos teores de K não trocável e trocável neste solo. A liberação de potássio da fração argila de solos é proveniente de sítios de adsorção menos específicos, situados nas entrecamadas de argilominerais 2:1 (Meurer e Castilhos, 2001). Na vermiculita, a liberação de K para os solos é geralmente produto do intemperismo de micas, em que uma das etapas desta transformação é a perda de K das entrecamadas da mica (Melo et al., 2009). Por outro lado, nos minerais VHE, os polímeros de hidróxi-Al bloqueiam a entrecamada para o acesso aos cátions trocáveis, bem como evitam seu colapso, impedindo a fixação de K (Schulze, 1989). Assim, a ocorrência de minerais 2:1 apresentando polímeros de hidroxi-Al nas entrecamadas pode ter dificultado a fixação de K no solo (Simonsson et al., 2009). Na fração silte e areia, o predomínio de guartzo, seguido de caulinita, pode ter contribuído para teores não muito elevados de potássio.
6 – RESUMO E CONCLUSÕES

Os solos da Região Norte fluminense analisados, apresentaram grandes variações nas reservas de potássio, evidenciada pela variação nos valores de K não trocável e trocável. O Cambissolo háplico localizado na baixada campista, apresentou as maiores reservas de K, em formas não trocáveis e trocáveis, o que pode estar relacionado ao material de origem composto por sedimentos silto argilosos não consolidados. As amostras do solo mais intemperizado, Argissolo Amarelo, apresentaram as menores reservas do mineral, seguido pelo Argissolo Vermelho. Os principais argilominerais da fração argila, encontrados nos solos estudados, foram interestratificados contendo camadas de ilita, vermiculita, esmectita, caulinita e vermiculita-hidroxi-entrecamadas. Interestratificados com camadas de esmectita, vermiculita e ilita podem ter contribuído para os significativos teores de K nos Chernossolos Argilúvico e Rêndzico, assim como interestratificados com camadas de vermiculita no Organossolo. Os solos que apresentaram maiores proporções de ilita na fração argila, correlacionaram positivamente com aqueles que apresentaram maiores teores de K não trocável, e são aqueles que devem possuir maior reserva potencial para liberar K às plantas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Allison, L.E., Bollen, W.B., Moodi, E. C.D. (1965) Total carbon. In: BLACK, C.A. et al., Ed. Methods of soil analysis. *Madison, American Society of Agronomy*, Part 2, p. 1346-1366.

- Andrade, G.R.P., Azevedo, A.C., Lepchak, J.K., Assis, T.C. (2019) Weathering of Permian sedimentary rocks and soil clay minerals transformations under subtropical climate, southern Brazil (Paraná State). *Geoderma* - 336, 31-48.
- Andrade, G.R.P., Cuadros, J., Partiti, C.M., Cohen, R., Vidal-Torrado, P. (2018) Sequential mineral transformation from kaolinite to Fe-illite in two Brazilian mangrove soils. *Geoderma* 309, 84-99.
- Azevedo, A.C., Torrado, P. V. (2008) Esmectita, vermiculita e minerais com hidróxi entre camadas e clorita. In: Melo V.F.; Alleoni, L.R.F. Eds. Química e mineralogia do solo - Parte I Conceitos básicos. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, MG.
- Baltar, C.A.M., Sampaio, J.A., Cavalcante, P.M.T. (2008) Agrominerais: Mica. In: Luz A. Rochas e minerais industriais: usos e especificações. 2. Ed. Rio de Janeiro, *CETEM/MCT*, pp 649-660 – capitulo 29p. 175-200,
- Bernardi, A.C.C., Silva, C.A., Pérez, D.V., Meneguelli, N.A. (2002) Analytical quality program of soil fertility laboratories that adopt Embrapa methods in Brazil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 33: 2661-2672.
- Borges, A. L., Caldas, R.C., Lima, A. de A., Almeida, I.E. de . (2002) Efeito de doses de NPK sobre os teores de nutrientes nas folhas e no solo, e na produtividade do maracujazeiro amarelo. *Revista Brasileira de Fruticultura*, Jaboticabal, v. 24, n.1, p. 208-213, Abr.

- Bortolon, L., Gianello, C., Schlindwein, J.A. (2009) Avaliação da disponibilidade de fósforo no solo para o milho pelos métodos Mehlich-1 e Mehlich-3. *Sci. Agríc*, 10:305-312.
- Bortoluzzi, E. C.; Poleto, C. (2006) Metodologias para estudos de sedimentos:
 ênfase na proporção e na natureza mineralógica das partículas. In: Poleto,
 C. Merten, G. H. (Orgs.). *Qualidade de Sedimentos*. 1. ed. Porto Alegre: ABRH, p. 83-140.
- Bortoluzzi, E. C., Santos, D.R., Kaminski, J., Gatiboni, L.C., Tessier, D. (2005) Alterações na Mineralogia de um Argissolo do Rio Grande de Sul submetido á Fertilização Potássica. *R. Bras. Ci. Solo*, 29: 327-335.
- Brindley, G. W., Brown, G. (1980) Crystal structures of clays minerals and their Xray identification. London, 495p.
- Britske, D., Silva L.S.da, Moterle, D.F., Rheinheimer, D. dos S., Bortoluzzil, E.C. (2011) A study of potassium dynamics and mineralogy in soils from subtropical Brazilian lowlands. *J Soils and sediments*, 12: 185–197.
- Camargo, O.A., Valadares, J.M.A.S. (1980) Comportamento do manganês em Oxisol influenciado pela aplicação de carbonato de cálcio e sacarose. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, 4: 71-75.
- Chaves, E., Pedron, F. A., Melo ,V. F., Dalmolin, R. S. D. (2015) Reserva Mineral de K por Diferentes Métodos em Argissolos Subtropicais. *R. Bras. Ci. Solo*, 39:1088-1099.
- Carey, P.L., Metherell, A.K. (2003) Rates of release of non-exchangeable potassium in New Zealand soils measured by a modified sodium tetraphenyl-boron method. *New Zeal J Agr Res* 46: 185–197.
- Castilho, R. M., Meurer, E.J., Kampf, N, Pinto, L.F.S. (2002) Mineralogia e fontes de potássio em solos no Rio Grande do Sul cultivados com arroz irrigado. *R. Bras. Ci. Solo*, 26:579-587.
- Cavalcante, P.M.T., Baltar, C.A.M., Sampaio, J.A. (2005) Agrominerais: Mica. In: Luz A. B. & Lins F. (eds.). *Rochas e minerais industriais: usos e especificações*. 1. ed. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, pp.531- 543 – capítulo 25.
- Cox, A. E.; Joern, B. C.; Roth C. B. (1996) Nonexchangeable ammonium and potassium determination in soils with a modified sodium tetraphenylboron method. *Soil Science Society of America Journal*, v. 60, p. 114-120.

- CPRM, Companhia de pesquisa de recursos minerais. (2001) Silva, L. C., Cunha, H. C. S. (2001). *Geologia do estado do Rio de Janeiro*. Brasília: CPRM. CD-ROM.
- Curi, N., Kampf, N., Marques, J.J. (2005) Mineralogia e formas de potássio em solos do Brasil. In: YAMADA, T. & ROBERTS, T.L., eds. Potássio na agricultura brasileira. Piracicaba, Associação Brasileira para a Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 2005. p.71-92.
- Dana, J. D. (1970) Grupo dos Feldspatos. In: Manual de Mineralogia. Editora ao *Livro Técnico SA*, Rio de Janeiro, vol. 2, p. 536-556.
- Deer, W. A., Howie, R. A., Zussman J. (1966) Minerais Constituintes das Rochas – Uma Introdução. 2ª Ed. Lisboa, *Fundação Calouste Gulbenkian*, 558p. Disponível em: http://www.ibram.org.br/
- Drits, V.A., Tchoubar, C. (1990) X-Ray Diffraction by Disordered Lamellar Structures. Theory and Application to Microdivided Silicates and Carbons. *Spinger-Verlag*, 371 p.
- Dumon, M., Tolossa, A.R., Capon, B., Detavernier, C., Van Ranst, E. (2014) Quantitative clay mineralogy of a Vertic Planosol in southwestern Ethiopia: Impact on soils formation hypotheses. *Geoderma*, v. 214, p. 184-196.
- Embrapa. (2013) Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 3ª. Edição. Rio de Janeiro: *Embrapa*, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 353 p. 2013.
- Embrapa, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. (2003) A importância da estratégia do potássio no Brasil Daniel Kinpara *Embrapa*.
- Embrapa, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. (2010) Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 8 - Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais - *Embrapa Monitoramento por Satélite*, Campinas, SP.
- Embrapa, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. (2018) Eficiência Agronômica de Subprodutos de Mineração e de Siderurgia como Fontes de Potássio para o Sistema Milheto, Soja e Sorgo Cultivados em Sucessão. Antônio Marcos Coelho – *Comunicado técnico* – 232, Sete Lagoas, MG Novembro.
- Embrapa, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. (1997) Manual de métodos de análise de solo. 2. ed. rev. atual. *Centro Nacional de Pesquisa de Solos*. Rio de Janeiro

- Embrapa, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. (2017) Manual de métodos de análise de solo. Paulo César Teixeira [et al.], editores técnicos.
 3. ed. rev. e ampl. Brasília, DF.
- .Embrapa, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. (1979) Serviço Nacional de Levantamento e Classificação de Solos. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro: *Embrapa-SNLCS*, 255p.
- Ernani, P. R., Bayer, C., Almeida, J. A. (2007) Mobilidade vertical de cátions influenciada pelo método de aplicação de cloreto de potássio em solos com carga variável. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, v. 31, n. 1, p.393-402.
- Gillman, G.P. (1979) A proposed method or the measurement of exchange properties of high-weathered soils. *Australian Journal of Soil Research*, 17: 129-141.
- Harben, P.W. (1995) Feldspar. In: The industrial mineral handy book A guide to markets, specifications, & prices, 2° Ed. 62-65p.
- Hubert, F., Caner, L., Meunier, A., Ferrage, E. (2012) Unraveling complex < 2 m clay mineralogy from soils using X-ray diffraction profile modelling on particle-size sub-fractions: implications for soils pedogenesis and reactivity. *Am. Mineral.* 97, 384-398.
- Hubert, F., Caner, L., Meunier, A., Lanson, B. (2009) Advances in the characterization of soil clay mineralogy using X-ray diffraction: from decomposition to profile fitting. *Eur. J. Soil Sci.* 60, 1093-1105. doi: 10.1111/j.1365-2389.2009.01194.x.
- Ibge Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2011) Atlas de saneamento 2011. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE Diretoria de Geociências.
- Ibram, Instituto Brasileiro de Mineração. (2018) Economia Mineral do Brasil -Março.
- Jackson, M.L. (1979) Soil chemical analysis advanced course. *Madison, Prentice-Hall*, 895p.
- Lawton, K., Coelho, M.A., Crisóstomo L. A . (1978) Movimento e Perdas por Lixiviação de Nutrientes Solúveis Aplicados a Solos de Estado de Ceará, Brasil. Ciên, 'Agron., 8 (1-2): 9-18.1978. Dezembro, Fortaleza - Ceará.

- Malavolta E. (1996) Nutri-Fatos Informação agronômica sobre nutrientes para as culturas – Arquivo do agrônomo № 10 – Março/96 Potafos - Caixa Postal 400 Cep 13400-970 Piracicaba-SP.
- Martin, H.W., Sparks, D.L. (1985) On the behavior of nonexchangeable potassium in soils. *Comm. Soil Sci.* Plant Anal., 16:133-162.
- Martin, L, Suguio, K, Flexor, J. M, Dominguez, J.M.L. (1997) Geologia do Quaternário Costeiro do Litoral Norte do Estado do Rio de Janeiro e Espírito Santo. Belo Horizonte, co-edição *CPRM e FAPESP*. 112 p.
- Mehlich, A. (1948) Determination of cation and anion exchange properties of soils. *Soil Science*, 66: 429-445.
- Mehlich, A. (1984) Mehlich 3 extractant. A modification of Mehlich 2 extractant. Communications in Soil Science and Plant Analysis, New York, v. 15, p. 1409-1416.
- Melo, V. F., Alleoni, L. R. F. (2009) Reserva mineral do solo. In: Química e mineralogia do solo: parte I – conceitos básicos. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 251-332.
- Melo, V.F. Corrêa, G.F., Ribeiro, A.N., Maschio, P.A. (2005) Cinética de liberação de potássio e magnésio pelos minerais da fração argila de solos do triângulo mineiro, *R. Bras. Ci. Solo*, Viçosa, v. 29, n. 4, p. 533-545.
- Melo, V. F., Novais, R.F., Schaefer, C.E.G.R., Fontes, M.P.F., Singh, B. (2002) Mineralogia das frações areia, silte e argila de sedimentos do grupo Barreiras no município de Aracruz, Estado do Espirito Santo. *R. Bras. Ci. Solo*, 26:29-41.
- Melo, V. F., Ribeiro, A. N., Maschio, P. A., Corrêa, G. F., Lima, V. C., Mineralogia e formas de potássio e magnésio em diferentes classes de pesos e tamanhos da fração areia de solos do triângulo mineiro. *R. Bras. Ci. Solo,* Viçosa, v. 28, n. 2, p. 219-231, 2004.
- Melo, V.F., Wypych, F. (2009) . Caulinita e haloisita. In: Melo, V.F.; Alleoni, L.R.F. eds. Química e mineralogia do solo Parte I Conceitos básicos. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, MG, p427-504.
- Menezes, S.O. (1975) As rochas Carbonáticas de Cantagalo RJ. *Mineração e Metalurgia*, v. 39, p. 26-29.

- Mielniczuk, J. (1982) O potássio no solo. 4. Ed. Piracicaba: Instituto da Potassa & Fosfato, Instituto Internacional da Potassa,. 80 p. *Boletim Técnico, 2*.
- Moody, P. W.; Bell, M. J. (2006) Availability of soil potassium and diagnostic soil tests. *Australian Journal of Soil Research*, Clayton, v. 44, n. 3, p. 265-275.
- Moore, D.M., Reynolds, R.C. (1997) X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, second ed., *Oxford University Press*, Oxford.
- Mylavarapu, R., Obreza, T, Morgan, K., Hochmuth, G., Nair, V., Wright. (2014)
 A. Extraction of Soil Nutrients Using Mehlich-3 Reagent for Acid-Mineral Soils of Florida. Séries of the Soil and Water Science Department, UF/IFAS Extension. Disponível em: < https://edis.ifas.ufl.edu/ss620>
- Nachtigall, G. R. (1996) Formas de potássio nos solos da região sul do Rio Grande do Sul e sua disponibilidade para as plantas. Dissertação (Mestrado Agronomia). 81 f. *Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas* – Pelotas.
- Nachtigall, G. R., VAHL, L. C. (1991) Capacidade de suprimento de potássio dos solos da região sul do Rio Grande do Sul. *R. Bras. Ci. Solo, Viçosa*, v. 15, n. 1, p. 37-42.
- Nascimento, M., Loureiro, F.E. (2008) O potássio na agricultura brasileira: Fontes e Rotas Alternativas. Eds. Loureiro, F.E.L.; Neto, R. M. E J. F.; *Fertilizantes agroindústrias & sustentabilidade –* Capítulo 9, pag. 305.
- Nascimento, M., Monte, M.B. de M., Loureiro, F.E.L. (2005) Agrominerais: Potássio In: Luz A. B. & Lins F. (eds.). Rochas e Minerais Industriais: Usos e especificações. 1^a ed. Rio de Janeiro: *CETEM-MCT*. p 173.
- Nascimento, M., Monte, M.B. de M., Loureiro, F.E.L. (2008) Agrominerais: Potássio. In: Luz A. B. & Lins F. (eds.). Rochas e Minerais Industriais: Usos e especificações. 2^a. ed. Rio de Janeiro, *CETEM/MCT*, p. 175-200.
- Otto, R., Vitti, G.C., Luz, P.H.C. (2010) Manejo da adubação potássica na cultura da cana- de-açúcar. *R. Bras. Ci. Solo*, 34:1137-1145.
- Pédro, G. (1979) Lesconditions de formation desconstituants secondaires. In: Bonneau M, Souchier B (eds) *Pédologie: Constituants et propriétés du sol. Masson,* Paris, pp 58–71.
- Pereira, T.T.C., Ker, J.C., Schaefer, C.E.G.R., Barros, N.F., Neves, J.C.L., Almeida, C.C. (2010) Genese de Latossolos e Cambissolos desenvolvidos de rochas pelíticas do grupo Bambuí. *R. Bras. Ci. Solo*, 34:1283-1295.

- Pratt, P. F. (1965) Potassium. In: Black, C. A., ed. Methods of soil analysis. *Madison, American Society of Agronomy*, p.1022-1030.
- Raij, B.V., Andrade, J. C., Cantarella, H., Quaggio, J. A. (2001) Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas: *Instituto Agronômico*, p. 285.
- Raij, B. V. (1991) Fertilidade do solo e adubação. Piracicaba: CERES/ POTAFOS, 343p.
- Rehm, G., Schmitt, M. (2002) Potassium for crop production. *Regents of the University of Minnesota*. United States of America.
- Resende, M. (2005) Mineralogia de solos brasileiros: interpretação e aplicações. *Lavras: Ed. UFLA*, 192 f.
- Reynolds, R. C. (1980) Interestratified clay minerals. In: BRINDLEY, G. W. and BROWN, G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Monograph No. 5. London: Mineralogical Society.
- Reynolds, R.C. JR., Reynolds, R.C. (1996) NEWMOD II, a computer program for the calculation of the basal diffraction intensities of mixed-layered clay mineral. *Hanover*: R.C. Reynolds.
- Rosolem, C. A., Bessa, A. M., Pereira, H. F. M. (1993) Dinâmica do potássio no solo e nutrição potássica da soja. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 28, n. 9, p.1045-1054.
- Sad, J.H.G., Donadello, M.M., Figueiras, R.R., Arantes, D. (1980) Projeto Carta Geológica do Estado do Rio de Janeiro. Escala 1: 50.000. Folha Santa Maria Madalena (SF-23-X-D-VI-4). Texto Explicatico. GEOSOL LTDA, DRM-RJ.
- Schulze, D. G. (1989) An introduction to soil mineralogy. In: Dixon, J. B.; Weed,
 S. B. (Eds.) Minerals in soil environments. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America, p. 11-34.
- Segemar Serviço Geológico Minero Argentino. (2000) Segemar Feldspato y Mica. INTEMIN-Instituto de Tecnologia Minera, IGRM- Instituto de Geologia y Recursos Minerales, Publicación Técnica SEGEMAR – UNSAM, no 5, marzo, 91p.
- Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do solo. Manual de métodos de análise de solo. (1979) Rio de Janeiro, *EMBRAPA SNLCS*, (Mimeografado).

- Silva, D.N., Meurer, E.J., Kampf, N., Borkert, C.M. (1995) Mineralogia e formas de potássio em dois Latossolos do estado do Paraná e suas relações com a disponibilidade para as plantas. *R. Bras. Ci. Solo*, 19: 433 – 439.
- Silva, L.C. da, E., Cunha, H.C. da. (2001) Geologia do Estado do Rio de Janeiro: texto explicativo do mapa geológico do Estado do Rio de Janeiro – Brasília: CPRM.
- Simonsson, M., Hillier, S., Ingrid Öborn, I. (2009) Changes in clay minerals and potassium fixation capacity as a result of release and fixation of potassium in long-term field experiments. *Geoderma*, Ed.151- p. 109–120.
- Sobral, L.F., Silveira, K. R. da , Viana, R.D. (2008) Correlações entre os Métodos Mehlich 1, Mehlich 3 e resina para análise de P e K em solos dos Tabuleiros Costeiros - Aracaju : *Embrapa Tabuleiros Costeiros*.
- Sousa V.F.de, Foleggatti, M.V., Frizzone J.A., Dias T.J., Júnior B.S.A., Batista E.C. (2008) Níveis de irrigação e doses de potássio sobre os teores foliares de nutrientes do maracujazeiro amarelo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* Campina Grande, PB, UAEAg /UFCG v.12, n.1, p.41–46.
- Sparks, D. L., Huang, P. M. (1985) Physical chemistry of soil potassium. In: Munson, R. D. (Ed.). Potassium in agriculture. Madison: American Society of Agronomy, p. 201-276.
- Tedesco, M. J. (1995) Análise de solo, plantas e outros materiais. 2. Ed. Porto Alegre: Departamento de Solos - UFRGS, *Boletim Técnico, nº 5*, 174p.
- United States. Department of Agriculture. (1967) Soil survey laboratory methods and procedures for collecting soil samples. Washington, Soil Conservation Service, 50 p. Soil Survey Investigation Report, 1.
- Walkley, A., Black, J.A. (1934) An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, 37: 29-38.
- Winter, W. R., Jahnert, R. J., França, A. B., (2007) Bacia de Campos. *Boletim de Geociências da Petrobras*, Rio de Janeiro, v.15, n.2 p.501-509, maio/nov.

APÊNDICES



Figura 1A. Difratograma de raios X da fração areia, obtido sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo, com espaçamentos em nanômetros (nm) do perfil PVA, no horizonte A. Qz (quartzo).



Figura 2A. Difratograma de raios X da fração silte, obtido sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo, com espaçamentos em nanômetros (nm) do perfil PVA, no horizonte A. Qz (quartzo), Ct (caulinita).



Figura 1B. Difratograma de raios X da fração areia, obtido sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo, com espaçamentos em nanômetros (nm) do perfil PVA, no horizonte Bt. Qz (quartzo).



Figura 2B . Difratograma de raios X da fração silte, obtido sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo, com espaçamentos em nanômetros (nm) do perfil PVA, no horizonte Bt. Qz (quartzo), Ct (Caulinita).



Figura 1C. Difratograma de raios X da fração areia, obtido sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo, com espaçamentos em nanômetros (nm) do perfil PV, no horizonte A. Qz (quartzo).



Figura 2C. Difratograma de raios X da fração silte, obtido sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo, com espaçamentos em nanômetros (nm) do perfil PV, no horizonte A. Qz (quartzo), Ct (caulinita), Gb (gibbsita).



Figura 1D. Difratograma de raios X da fração areia, obtido sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo, com espaçamentos em nanômetros (nm) do perfil PV, no horizonte Bt. Qz (quartzo).



Figura 2D. Difratograma de raios X da fração silte, obtido sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo, com espaçamentos em nanômetros (nm) do perfil PV, no horizonte Bt. Qz (quartzo), Mc (mica), Gb (gibbsita).



Figura 1E. Difratograma de raios X da fração areia, obtido sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo, com espaçamentos em nanômetros (nm) do perfil CX, no horizonte A. Qz (quartzo), Gb (gibbsita), Ct (caulinita), Ft (feldspato).



Figura 2E. Difratograma de raios X da fração silte, obtido sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo, com espaçamentos em nanômetros (nm) do perfil CX, no horizonte A. Qz (quartzo), Gb (gibbsita), Ct (caulinita), Ft (feldspato).



Figura 1F. Difratograma de raios X da fração areia, obtido sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo, com espaçamentos em nanômetros (nm) do perfil CX, no horizonte Bi. Qz (quartzo), Gb (gibbsita), Ct (caulinita), Ft (feldspato).



Figura 2F. Difratograma de raios X da fração silte, obtido sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo, com espaçamentos em nanômetros (nm) do perfil CX, no horizonte Bi. Qz (quartzo), Gb (gibbsita), Ct (caulinita), Ft (feldspato).



Figura 1G. Difratograma de raios X da fração areia, obtido sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo, com espaçamentos em nanômetros (nm) do perfil MT, no horizonte A. Qz (quartzo), Ft (feldspato), Hr (hornblenda).



Figura 2G. Difratograma de raios X da fração silte, obtido sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo, com espaçamentos em nanômetros (nm) do perfil MT, no horizonte A. Qz (quartzo), Ct (caulinita), Ft (feldspato), Hr (hornblenda).



Figura 1H. Difratograma de raios X da fração areia, obtido sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo, com espaçamentos em nanômetros (nm) do perfil MT, no horizonte Bt. Qz (quartzo), Gb (gibbsita), Ft (feldspato), Hr (hornblenda) e Vm (vermiculita).



Figura 2H. Difratograma de raios X da fração silte, obtido sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo, com espaçamentos em nanômetros (nm) do perfil MT, no horizonte Bt. Qz (quartzo), Ft (feldspato), Hr (hornblenda), Gb (gibbsita).



Figura 1I. Difratograma de raios X da fração areia, obtido sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo, com espaçamentos em nanômetros (nm) do perfil OX, no horizonte O. Ct (caulinita), Qz (quartzo).



Figura 2I . Difratograma de raios X da fração silte, obtido sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo, com espaçamentos em nanômetros (nm) do perfil OX, no horizonte O. Ct (caulinita), Qz (quartzo), Gb (gibbsita).



Figura 1J. Difratograma de raios X da fração areia, obtido sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo, com espaçamentos em nanômetros (nm) do perfil OX, no horizonte H. Ct (caulinita), Qz (quartzo), Gb (gibbsita).



Figura 2J. Difratograma de raios X da fração silte, obtido sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo, com espaçamentos em nanômetros (nm) do perfil OX, no horizonte H. Ct (caulinita), Qz (quartzo), Gb (gibbsita).



Figura 1L. Difratograma de raios X da fração areia, obtido sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo, com espaçamentos em nanômetros (nm) do perfil MD, no horizonte A. Qz (quartzo), Hr (hornblenda), Ca (calcita), Ft (feldspato).



Figura 2L. Difratograma de raios X da fração areia, obtido sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo, com espaçamentos em nanômetros (nm) do perfil MD, no horizonte C. Ca (calcita), Hr (hornblenda), Ft (feldspato) e Qz (quartzo).



Figura 1M. Difratograma de raios X da fração silte, obtido sob condição normal (25° C) a partir de amostras em pó do solo, com espaçamentos em nanômetros (nm) do perfil MD, no horizonte C. Ca (calcita).