

- affected by fertility treatments and deep placement of limestone. Agron. J., 63:931-934, 1971.
- KAMPRATH, E. J. - A acidez do solo e a calagem. Columbia, Univ. Estadual de Carolina do Norte, 1967. (Boletim Técnico, 2)
- LUTZ, JR., J. A. & JONES, G. D. - Chemical composition and yield of corn as affected by deep placement of dolomitic limestone. Agron. J., 63:9-11, 1971.
- MACHADO, M. O. - Estudo agro-econômico da aplicação de calcário na sucessão trigo-soja em oxissolos das unidades de mapeamento Durox e Vacaria. Tese de mestrado, Porto Alegre, Faculdade de Agronomia-UFRGS, 1975. 170f.
- MIELNICZUK, J. - Formas de potássio em solos do Brasil. R. bras. Ci. Solo, 1:55-61, 1977.
- ROGERS, L. H. & WU, C. H. - Zinc uptake by oats as influenced by applications of lime and phosphorus. J. Amer. Soc. Agron., 40:563-566, 1948.
- SEÁTZ, L. F.; STERGES, A. J.; KRAMER, J. C. - Crop response to zinc fertilizations as influenced by lime and phosphorus applications. Agron. J., 51:457-59, 1969.
- VIDOR, C. & FREIRE, J. R. J. - Calibração de análises de solo para a cultura da soja (*Glycine max* (L.) Merrill). Agron. Sulriogr. 5:63-72, 1971.
- VIDOR, C. & FREIRE, J. R. J. - Controle de toxidez de alumínio e manganês em *Glycine max* (L.) Merrill pela calagem e adubação fosfatada. Agron. Sulriogr., 8:73-87, 1972.
- VOLKWEISS, S. J. & LUDWICK, A. E. - O melhoramento do solo pela calagem. Depto. Solos, Fac. Agron., UFRGS. Porto Alegre, 1970. 30p. (Boletim Técnico 1)
- WUNSCHE, W. A. - Avaliação de várias frações de calcário dolomítico em oxisol do Rio Grande do Sul. Tese de Mestrado, Porto Alegre, Faculdade de Agronomia-UFRGS, 1974. 97f.

## COMISSÃO V - GÊNESE, MORFOLOGIA E CLASSIFICAÇÃO DO SOLO

### TRANSFORMAÇÕES MINERALÓGICAS EM RUBROZENS DA BACIA SEDIMENTAR DE CURITIBA (PR) (1)

B. VOLKOFF (2) & A. J. MELFI (3)

#### RESUMO

O estudo mineralógico de dois perfis de Rubrozens, coletados na Bacia Sedimentar de Curitiba, permitiu caracterizar a evolução mineralógica da fração argila desses solos. A partir de uma rocha sedimentar, essencialmente esmectítica, desenvolve-se um solo com um horizonte B2 vermelho, rico em ilita, caulinita e hematita, e horizontes A e B1, com caulinita, vermiculita aluminosa, gibbsita e goethita altamente aluminosa. Tal paragênese corresponde a um processo que envolve forte dessilicificação. No processo de alteração há a passagem da esmectita para caulinita, a qual, por sua vez, se desestabiliza nas condições de superfície, provavelmente devido à ação da matéria orgânica, formando a gibbsita. A aluminização superficial transforma ilitas em vermiculita aluminosa e provoca a incorporação de grande quantidade de alumínio ao retículo da goethita.

#### SUMMARY: MINERALOGICAL TRANSFORMATION IN RUBROZEM SOILS OF CURITIBA SEDIMENTARY BASIN, PR

A mineralogical study was carried out on two profiles of Rubrozens from the Curitiba Sedimentary Basin. The study allowed us to characterize the mineralogical evolution of the clay fraction

**INTRODUÇÃO**

tos da Formação Guabirofuba ocorreu no Plio-Pleistoceno

Na fácies B do perfil MPR-4, a pequena concentração de seixos de quartzo encontra-se a 1m. O horizonte B1 Bruno-amarelado, de estrutura contínua, é mais espesso que na fácies A. Esse horizonte parece relativamente homogêneo, porém, nuances na cor e variações de porosidade permitem distinguir sub-horizontes B11, B12 e B13, sendo o B12 o mais amarelado e o mais poroso. Passa-se rapidamente de B1 a C, faltando completamente o equivalente do horizonte B2 vermelho, observado no perfil MPR-5 e no MPR-4, fácies A; apenas a transição BC pode ser reconhecida (Figura 1).

Os argilo-minerais dos sedimentos da Bacia de Curitiba foram caracterizados a partir de duas amostras, uma coletada na entrada da estrada de Paranaguá, a 10m de profundidade, e outra na margem da estrada Curitiba-São Paulo, a 19km de Curitiba, numa área fortemente erodida, onde os sedimentos são postos em afloramentos.

#### Os Métodos de Análise

Para caracterizar os solos, foram executadas na fração inferior a 2mm as seguintes análises de rotina: a) análise granulométrica pelo método da pipeta de Robinson, após destruição da matéria orgânica, pela água oxigenada, agitação mecânica por quatro horas, e utilizando o pirofosfato de sódio com dispersantes; b) pH em água e em KCl, em uma suspensão de relação solo/solução de 1/2,5; c) carbono orgânico total pelo método Anne; d) azoto total pelo método Kjeldahl; e) bases trocáveis por extração com acetato de amônio a pH 7 e dosagem dos cátions por absorção atômica; f) capacidade de troca pelo método do acetato de amônio a pH 7; g) alumínio trocável por extrações sucessivas com KCl N, e dosagem por absorção atômica; h) ferro total por ataque clorídrico-perclórico e dosagem por absorção atômica; ferro livre pelo método De Endredy (Segalen, 1970); i) ferro e alumínio amorfo pelo método de Segalen (1968).

O material para a análise mineralógica das argilas foi preparado de acordo com a metodologia estabelecida por Robert & Tessier (1974). A separação das argilas foi feita após destruição da matéria orgânica por água oxigenada e dispersão pelo hidróxido de sódio a pH 9. Uma parte da argila foi deferrificada (método De Endredy) e, uma parte, tratada com citrato de sódio para extração do alumínio interfoliar dos argilo-minerais 2/1. As argilas foram estudadas por difratometria de raios X e análise térmica diferencial.

Os hidróxidos de ferro foram identificados aos raios X, a partir de lâminas de pó do material enriquecido, obtido pelo ataque das argilas pelo hidróxido de sódio (0,4g de argila/1 litro de soda a 2N) em ebulição durante trinta minutos. Foi utilizado o mesmo equipamento e o mesmo anticatodo (cobre), mas variou-se a velocidade de rotação do goniômetro, passando para 1/4 ou 1/2 grau por minuto, ao invés de 1º/min. A raia d(111) da goethita foi determinada com precisão em relação à raia 2370 Å do nitrato de chumbo utilizado.

## RESULTADOS

### Caracterização Geral dos Solos

Os resultados das análises granulométricas, físico-químicas e químicas, efetuadas nos perfis MPR-5 e MPR-4, apresentados no quadro 1, evidenciam que os solos estudados são argilosos, 55 e 70% de argila, e que não existe um marcado gradiente textural. São solos ácidos, exibindo valores de pH(H<sub>2</sub>O) da ordem de 5 e pH(KCl) da ordem de 4 em todos os horizontes. As taxas de matéria orgânica são elevadas: 10% nos horizontes A e ainda 1 a 2% no horizonte B2. Essa matéria orgânica tem uma relação C/N elevada, geralmente superior a 20.

A capacidade de troca catiônica é superior a 10meq/100g, sendo os valores mais elevados encontrados nos horizontes A (15-25meq/100g) e C (15-30meq/100g). A dessaturação do complexo é muito forte, sendo sempre inferior a 10%, salvo nos primeiros 10cm de cada perfil de solo, onde pode atingir o valor de 25%. As taxas de alumínio trocável são também muito elevadas, existindo de 5 a 7meq/100g de alumínio trocável nos horizontes A e B, aumentando no C para valores superiores a 15-20meq/100g.

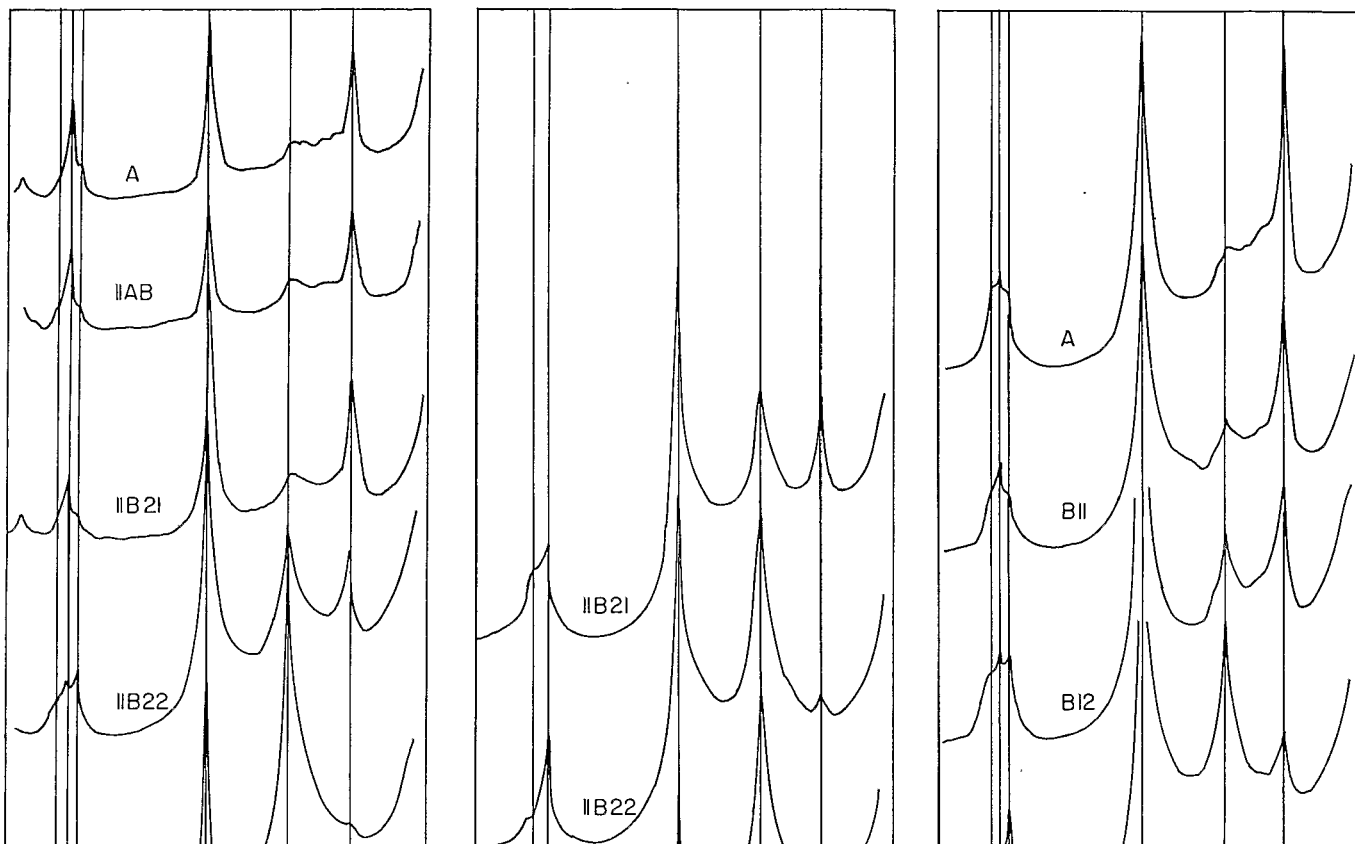
Os teores em ferro total são, respectivamente, de 7 e 10% para os dois perfis; 70 e 80% desse ferro se encontra sob a forma livre. Os teores em ferro e as relações ferro livre/ferro total são mais fracas no material original que no solo. Pelo método de Segalen, foram detectados apenas traços de ferro amorfo. As formas amorfas, ou muito facilmente solúveis, de alumínio detectadas pelo mesmo método de Segalen, são, ao contrário, abundantes. Em ambos os perfis, os teores aumentam na passagem de C para B, e não apresentam nenhuma variação na passagem de B para A. O perfil MPR-5 é mais rico em alumínio amorfo: 2% no horizonte C, 4% no B e cerca de 5% no A. No perfil MPR-4, esses valores são da ordem de 1% no C, 1,5% no B e 2% no

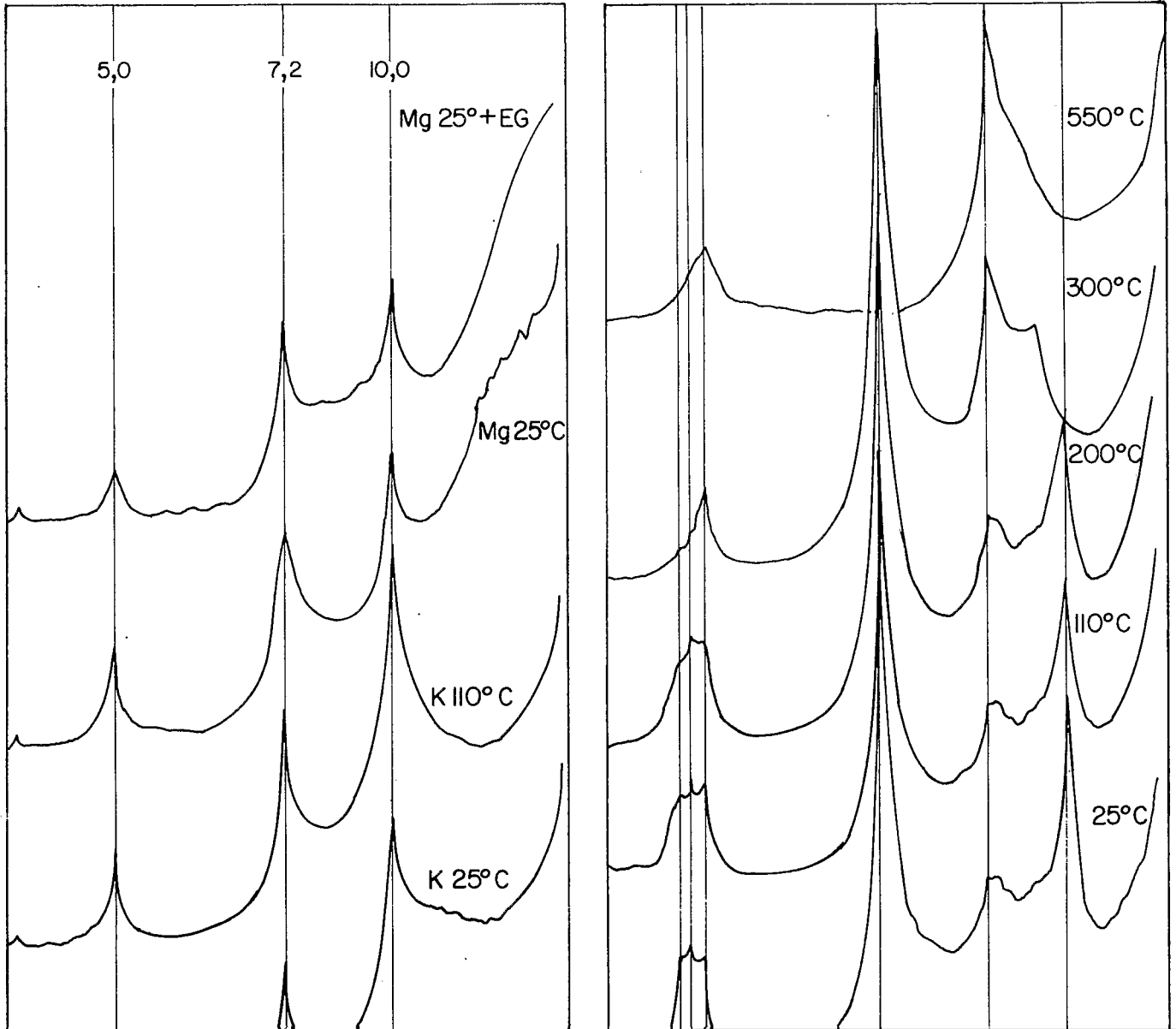
Os resultados confirmam, portanto, a ausência de gradiente textural marcado, evidenciando que o solo é ácido e bastante húmifero. Do ponto de vista químico e físico-químico, importantes diferenças são notadas entre o material originário e o solo. O solo é mais rico em ferro, sobretudo ferro livre, e em alumínio amorfo. Sua capacidade de troca é nitidamente mais baixa, sendo as cargas negativas compensadas igualmente por  $H^+$  e  $Al^{3+}$ , enquanto no material original tais cargas, em número muito mais elevado, são compensadas quase que exclusivamente por  $Al^{3+}$ .

*Os argilo-minerais*

*Os sedimentos profundos:* O material original sedimentar, a partir do qual se desenvolveram os solos da região, comporta, quase que exclusivamente, esmectitas, pequenas quantida-

*O material original dos solos:* As frações argilas dos horizontes C são constituídas por uma mistura de argilo-minerais do tipo 1/1, caulinitas e de argilo-minerais 2/1, ilitas e esmectitas (Figura 3a). O exame dos difratogramas de raios X indica que o mineral predominante é a ilita. A base do pico a  $10\text{\AA}$  da ilita apresenta grande abertura em direção aos ângulos pequenos. Esse fato é nítido no horizonte C do perfil MPR-4 (Figura 3b), onde se pode notar, mais que um simples alargamento do pico a  $10\text{\AA}$ , a presença de uma banda de difração, bem definida entre 10 e  $14\text{\AA}$ . Nas argilas saturadas com potássio (argila-K), essa banda está deslocada em direção aos pequenos ângulos, comparadas às argilas saturadas com magnésio (argila-Mg); a translação é mais marcada ainda nas argilas-Mg, tratadas com etileno glicol (Figura 4). Tra-





das, são mais representativas que aquelas obtidas nas argilas deferrificadas, permitindo melhor observação das variações quantitativas da gibbsita nos perfis. Verificou-se, realmente, uma alteração no pico endotérmico da gibbsita após a deferrificação. Entretanto, a deferrificação permite melhor definição do pico de difração aos raios X da gibbsita, sobretudo quando os teores são baixos.

*Os hidróxidos de ferro:* Os difratogramas de raios X obtidos a partir da fração argila tratada com soda (Figura 7) mostram que, no horizonte C dos perfis, a goethita pode existir, mas dificilmente poderá ser caracterizada. A hematita, identificada por seus picos 2,70 e 2,51Å, é, ao contrário, bem representada. No horizonte B22, a goethita, identificada por seus picos a 4,14, 2,66 e 2,42Å, aparece mais nitidamente, estando associada à hematita. Passando-se de B22 para A, a goethita torna-se mais abundante ainda, enquanto a hematita desaparece progressivamente, não sendo mais reconhecida a partir do horizonte AB, no perfil MPR-5, e do B13, no perfil MPR-4.

Tem-se, portanto, inicialmente, produtos essencialmente hematíticos. Esses produtos se mantêm até o horizonte B2 (horizonte vermelho). A goethita se desenvolve progressivamente

no B2 e torna-se o hidróxido de ferro predominante nos horizontes A e B1. Tal goethita apresenta deslocamento pronunciado de seus picos de difração aos raios X. Este deslocamento para o seu pico d(111) é da ordem de 0,025Å em direção aos ângulos grandes, o que significa que se trata de uma goethita fortemente aluminosa (Norrish & Taylor, 1961). Na análise térmica diferencial, o pico endotérmico de desidroxilação está situado por volta de 390°C.

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

O material original dos Rubrozens é provavelmente um material complexo e, pelo menos, sua camada superficial sofreu um retrabalhamento, isto é, um deslocamento ao longo da vertente. A linha de pedras sempre presente, embora pouco expressiva devido à falta de material grosseiro na região, seria a indicação de tal processo.

Estudando as modificações na composição mineralógica das argilas, no material abaixo ou acima da linha de pedras, sendo esta superficial ou profunda, observa-se sempre a mesma sequência de evolução, que não sofre interrupção nem quebra nessa descontinuidade.

Isso mostra que, ao contrário do que afirmaram Lima *et alii* (1977), a composição mineraló-

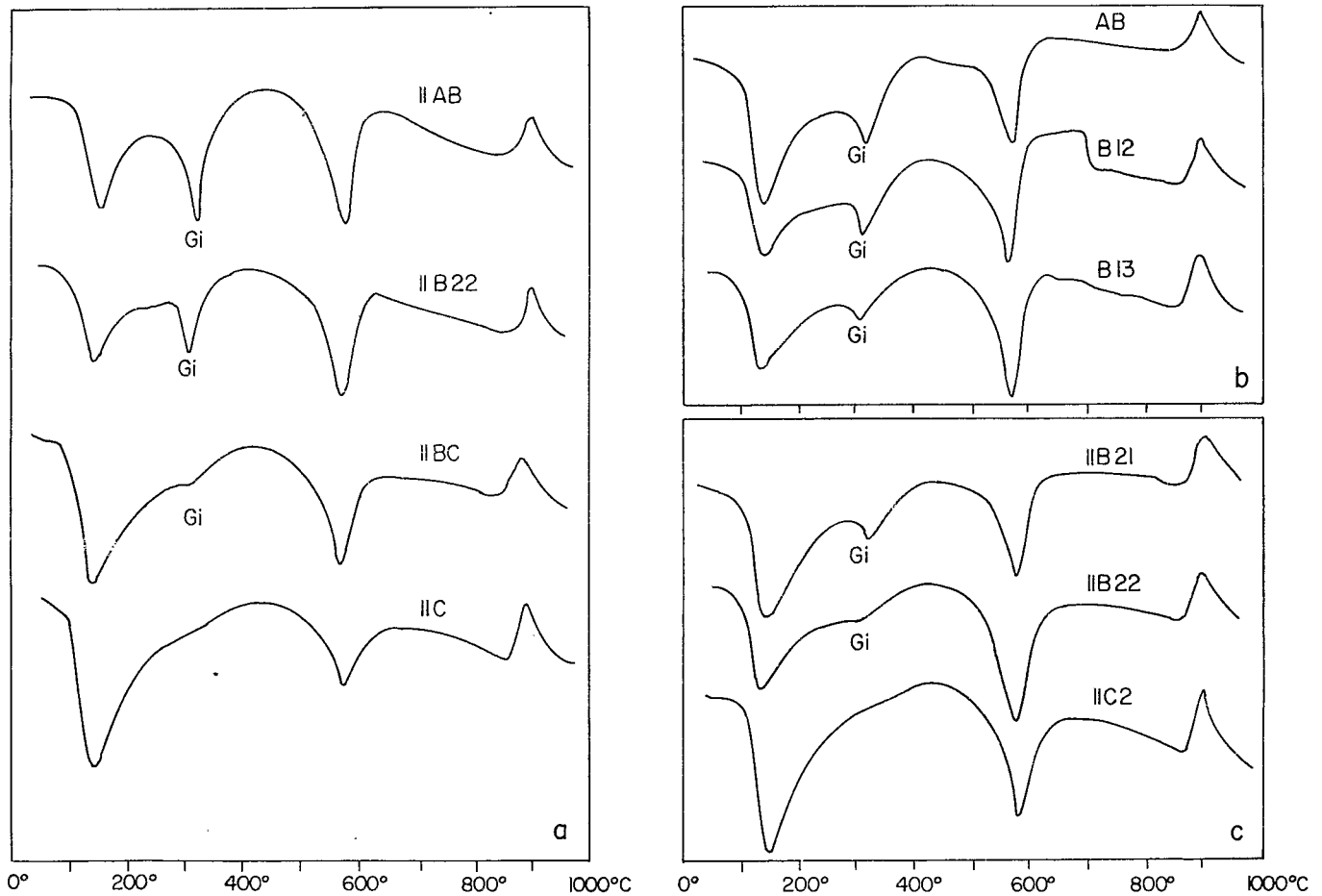


Figura 6. Curvas de ATD de argila dos principais horizontes - a: perfil MPR-5; b: fácies A do perfil MPR-4; c: fácies B do perfil MPR-4

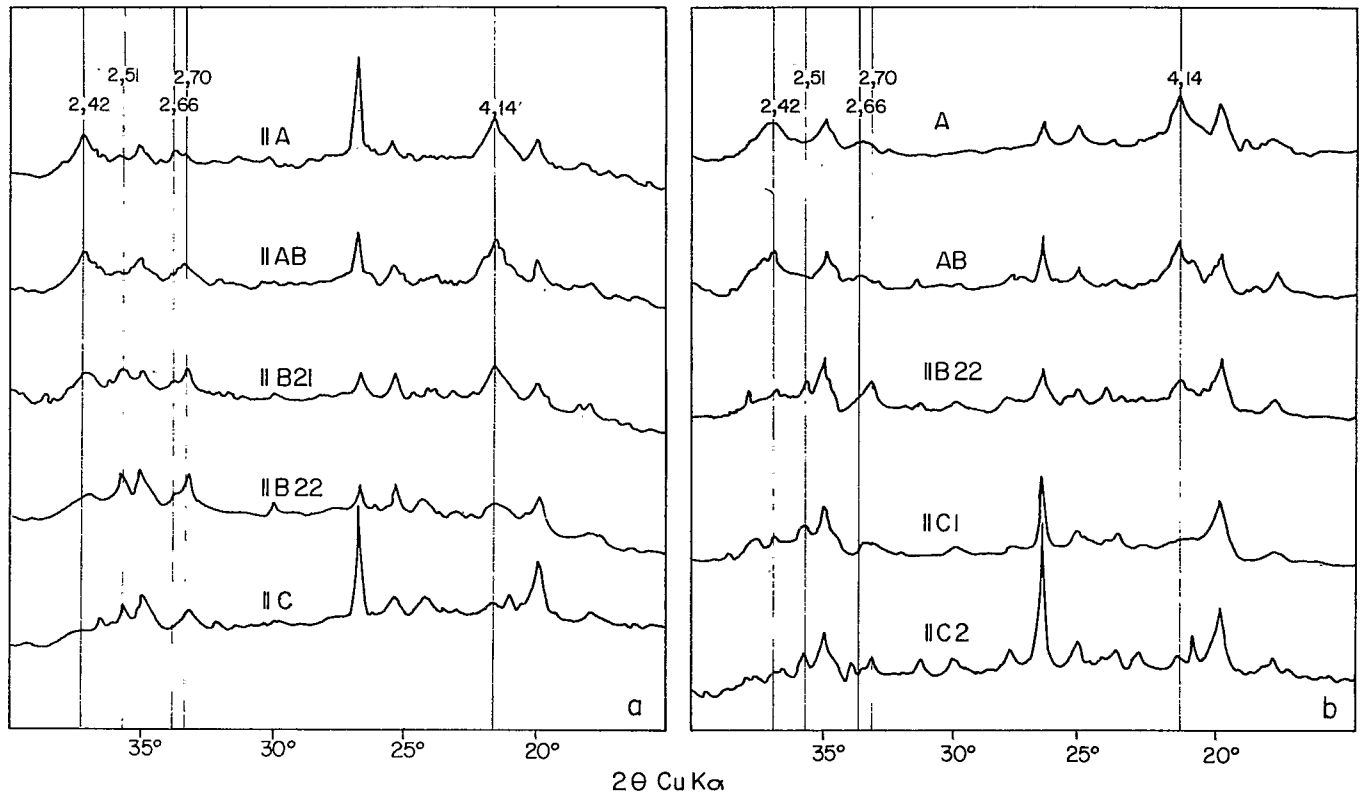


Figura 7. Difratogramas de raios X da argila tratada com soda, desorientada - a: principais horizontes do perfil MPR-5; b: principais horizontes do perfil MPR-4

gica das argilas nos perfis de Rubrozem não é determinada por variações litológicas. As diferenças entre os horizontes são resultantes de uma evolução condicionada pelo desenvolvimento da pedogênese, não devendo ser atribuídas à superposição de camadas de material de natureza diferente.

Nas condições da bacia sedimentar de Curitiba, ter-se-ia, portanto, a partir de um material essencialmente esmectítico (beidelita), a formação de um solo com um horizonte B2 vermelho com ilita e caulinita, e horizontes A e B1 escuros e brunos, com caulinita, vermiculita e gibbsita. No decorrer da pedogênese, a esmectita, que foi previamente desestabilizada por uma forte acidificação nas camadas subsuperficiais do sedimento, é destruída, havendo conseqüentemente concentração relativa de ilita e, ao

uma evolução que envolve uma forte dessilicificação.

A evolução observada nos perfis estudados mostra, portanto, que nas condições da bacia sedimentar de Curitiba, a esmectita não é estável, sendo progressivamente destruída; uma parte da sílica é eliminada e outra se junta ao alumínio para sintetizar a caulinita. Quando o meio se encontra desprovido de esmectita, a caulinita torna-se instável, e a sílica continua sendo eliminada, havendo formação de gibbsita. Ao mesmo tempo, uma parte do alumínio, individualizado no processo, penetra nos espaços interfoliares da ilita, dando origem à vermiculita aluminosa.

A hematita, principal mineral de ferro dos horizontes profundos, evolui progressivamente



**AGRADECIMENTOS**

À FAPESP, pela ajuda financeira concedida, ao Dr. J. J. Trescases, pelo fornecimento de amostras de sedimentos da Formação Guabirota e, em especial, ao Dr. V. C. Lima, pelo auxílio dispensado no trabalho de campo e orientação na coleta dos perfis.

**LITERATURA CITADA**

- BENNEMA, J. - The red and yellow soils of the tropical and sub-tropical uplands. *Soil Sci.*, 95:250-257, 1963.
- BIGARELLA, J. J. & SALAMUNI, R. - Caracteres texturais dos solos da Bacia de Curitiba, Guabirota.
- LIMA, V. C. - Estudo pedológico de perfis de solos do grande grupo Rubrozem da Bacia de Curitiba-PR. Tese de Mestrado, ESALQ, Piracicaba, 1974. 119p. Mimeo.
- LIMA, V. C.; DEMATTÊ, J. L. & MONIZ, A. C. - Mineralogia da argila do Rubroze (Paleohumult), Bacia de Curitiba, Paraná. *R. bras. Ci. Solo*, 1:81-85, 1977.
- MACKENZIE, R. C. & CAILLÈRE, S. - The thermal characteristics of soil minerals and the use of these characteristics in the qualitative and quantitative determination of clay mineral in soil. *In: GIESEKING, J. E., ed., Soil components, vol. 2. Inorganic Components*, 1975. p.529-571.
- NORRISH, K. & TAYLOR, R. M. - The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites. *J. of Soil Sci.*, 12:294-306, 1961.
- ROBERT, M. & TESSIER, D. - Methode de preparation des argiles des sols pour l'etude mineralogique. *Ann.*