



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE TECNOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

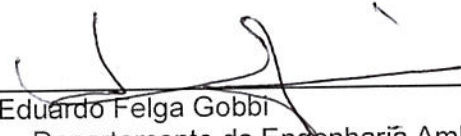
TERMO DE APROVAÇÃO DE PROJETO FINAL

GUSTAVO VENSÃO PERUCHI

PERFIS DE CONCENTRAÇÃO DE CO₂ DO SOLO EM RELAÇÃO A VEGETAÇÃO E TEOR DE CaCO₃

Projeto Final de Curso, aprovado como requisito parcial para a obtenção do Diploma de Bacharel em Engenharia Ambiental no Curso de Graduação em Engenharia Ambiental do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, com nota 8,0, pela seguinte banca examinadora:

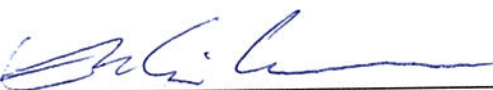
Orientador(a):


Eduardo Felga Gobbi
Departamento de Engenharia Ambiental / UFPR

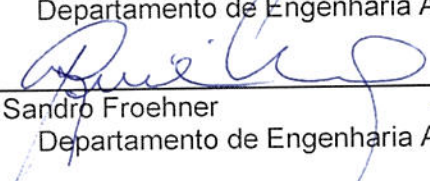
Co-orientador(a):

Nome do(a) Professor(a) Co-orientador(a)
Departamento / Instituição do(a) Co-orientador(a)

Membro(a) 1:


Emílio Graciliano Ferreira Mercuri
Departamento de Engenharia Ambiental / UFPR

Membro(a) 2:


Sandro Froehner
Departamento de Engenharia Ambiental / UFPR

Membro(a) 3:

Nome do(a) Membro(a) Examinador 3
Departamento / Instituição do(a) Membro(a) 3

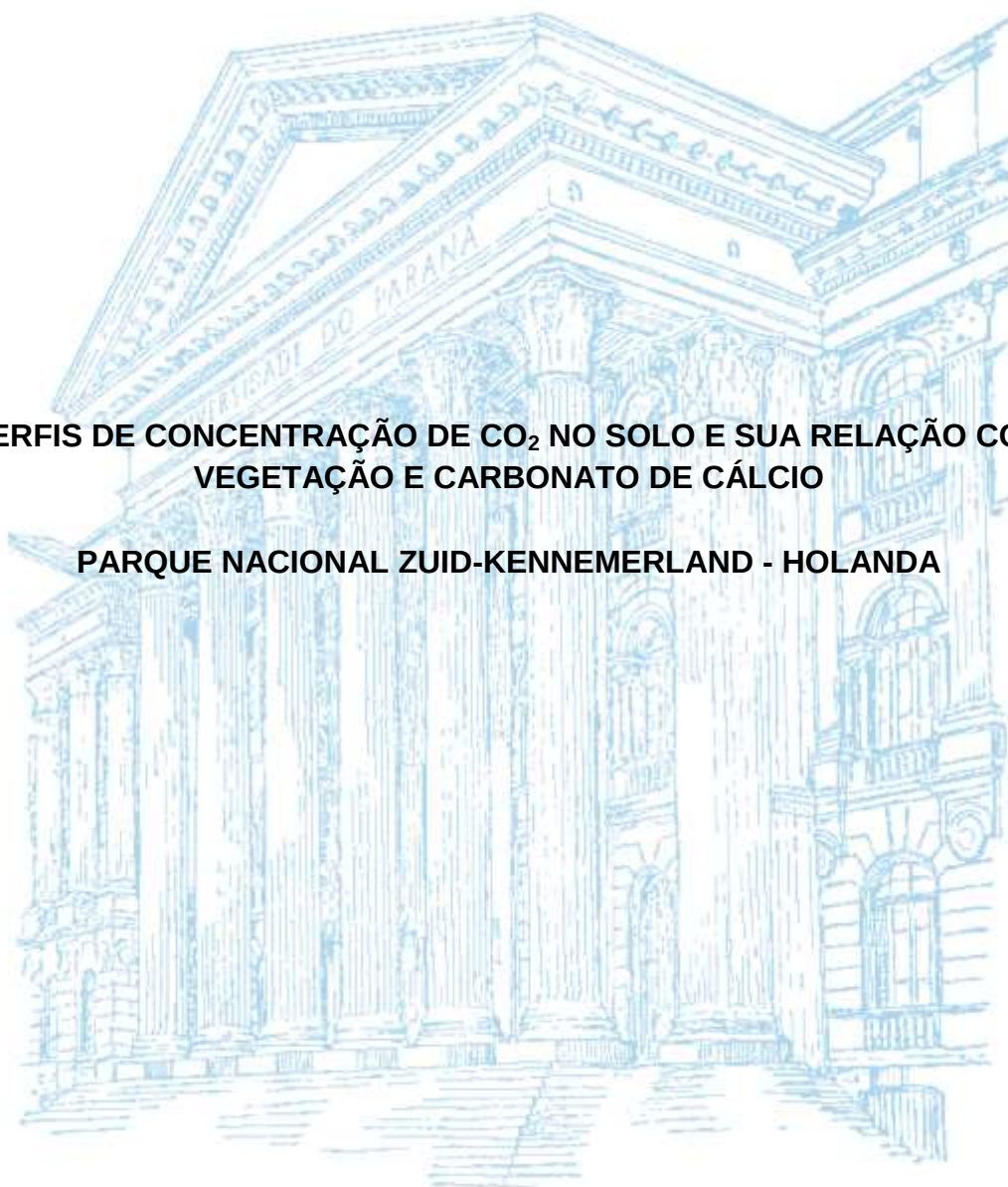
Curitiba, 13 de dezembro de 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GUSTAVO VENSÃO PERUCHI

**PERFIS DE CONCENTRAÇÃO DE CO₂ NO SOLO E SUA RELAÇÃO COM
VEGETAÇÃO E CARBONATO DE CÁLCIO**

PARQUE NACIONAL ZUID-KENNEMERLAND - HOLANDA



CURITIBA

2016

GUSTAVO VENSÃO PERUCHI

**PERFIS DE CONCENTRAÇÃO DE CO₂ NO SOLO E SUA RELAÇÃO COM
VEGETAÇÃO E CARBONATO DE CÁLCIO**

PARQUE NACIONAL ZUID-KENNEMERLAND - HOLANDA

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao curso de graduação
em Engenharia Ambiental como
requisito parcial para a obtenção do
título de Engenheiro Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Felga
Gobbi

CURITIBA

2016

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Jorge e Irene, por toda dedicação e esforço para me proporcionar uma boa educação. Como sempre disseram, a educação e os bons valores que vocês me ensinaram são eternos - assim como o amor e a admiração que tenho por vocês.

Aos bons amigos que fiz em Curitiba, em especial no tão querido Centro Politécnico, por todos bons momentos que tivemos durante a faculdade. Esses seis anos seriam muito mais difíceis sem vocês.

Aos professores Maarten Waterloo e Pieter Stuyfzand e aos colegas de graduação Joost, Vincent, Erica, Maaïke e Iris, por todo companheirismo e apoio que fizeram ser possível esse estudo. À VU University, por proporcionar tanto aprendizado e desenvolvimento pessoal, acadêmico e profissional em apenas um ano. À PWN e a todos os colaboradores do Parque Nacional Zuid-Kennemerland, pelo apoio e permissão para fazer o estudo. Ao professor Eduardo Gobbi, por acreditar neste estudo e possibilitar que se transformasse em um trabalho de conclusão de curso.

Aos colegas e amigos da Vale Fertilizantes e da Klabin, por todo aprendizado prático que por vezes senti falta em meu curso.

Ao CNPq, que financiou minha graduação-sanduíche e portanto possibilitou esse estudo por meio do programa Ciência sem Fronteiras. À querida UFPR, pelo suporte durante minha vida acadêmica, e à sociedade, pelo financiamento de uma graduação de alto nível.

*“Se fracassar, ao menos fracasse ousando grandes feitos,
de modo que a sua postura não seja nunca a dessas almas
frias e tímidas que não conhecem nem a vitória nem a derrota.”*

Theodore Roosevelt

RESUMO

A temperatura do ar e dos solos está prevista para aumentar consideravelmente neste século devido ao aquecimento global. O possível desequilíbrio no ciclo do carbono e as mudanças climáticas tornam ainda mais relevantes o conhecimento da resposta do carbono do solo. O conhecimento de perfis de CO_2 no solo é essencial para compreender seus efeitos na qualidade da água e prever possíveis desequilíbrios ambientais. Nesse estudo, as concentrações de CO_2 no solo foram quantificadas em profundidades até 1,60m e relacionadas com a vegetação e o teor de CaCO_3 em 19 pontos com diferentes tipos de vegetação, a grande maioria no Parque Nacional Zuid-Kennemerland, na Holanda. Os perfis mostraram relação direta com a vegetação, com as concentrações de CO_2 aumentando de acordo com a densidade de raízes do local. A respiração autotrófica e a atividade microbiana mostraram ser fatores determinantes nos perfis de CO_2 no solo. O teor de CaCO_3 mostrou grande influência nos perfis especialmente nas proximidades do lençol freático, onde picos de concentrações de CO_2 foram atribuídos à dissolução do CO_2 na água devido ao alto teor de carbonato de cálcio na área.

ABSTRACT

Air and soil temperature is expected to considerably increase in this century due to global warming. A possible instability in carbon cycle and climate changes make knowledge of soil carbon response even more relevant. Knowledge of soil CO₂ concentrations is essential to comprehend its effects on water quality and to predict environmental imbalances. In this study, soil CO₂ concentrations were quantified in various depths until 1,60m and correlated to vegetation and calcite content in 19 spots, most of them in Zuid-Kennemerland National Park, Holland. Soil CO₂ profiles showed strict relation to vegetation type, with soil CO₂ concentrations increasing according to roots density. Autotrophic respiration and microbial activity showed to be determinant factors to soil CO₂ profiles. Calcite content affected soil CO₂ profiles especially close to groundwater level, where peak of CO₂ concentrations were assigned to CO₂ dissolution in water due to high calcite content in the area.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVOS	11
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
3.1 Área de estudo	12
3.1.2 Clima.....	14
3.1.3 Geologia e geomorfologia	15
3.2 Solo e sua composição.....	16
3.2.1 Componentes orgânicos e inorgânicos do solo.....	17
3.2 Intemperismo físico e químico	19
3.2.1 Intemperismo químico por dissolução de carbonato de cálcio	20
3.2.1.2 Relação entre carbonato de cálcio e dióxido de carbono.....	21
3.2.1.3 Sistema Carbonato	23
3.3 CO ₂ no solo.....	26
3.4 Variação do CO ₂ com a profundidade do solo.....	26
3.6 Efeitos da umidade do solo	27
3.7 Ciclo do CO ₂ no solo	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1 pH.....	36
4.2 Análise termogravimétrica.....	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
6. CONCLUSÃO	55
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57
8. APÊNDICE.....	59

1. INTRODUÇÃO

As concentrações de CO₂ na atmosfera estão previstas para aumentar consideravelmente neste século, o que poderia causar um aumento de até 4,8°C até 2100 (IPCC, 2015). Como resultado do aumento das concentrações de CO₂, espera-se que as temperaturas do ar e do solo também aumentem, algo que certamente desestabilizaria diversos ecossistemas extremamente importantes. Tamanha alteração nas condições ambientais poderia alterar a distribuição das espécies e a composição de diversos ecossistemas, algo que por sua vez teria consequências ainda mais sérias. Entre essas alterações que merecem atenção especial, a resposta do carbono presente no solo às mudanças climáticas é de grande importância, já que o solo contém o maior reservatório de carbono orgânico disponível. Além disso, sabe-se que esse grande reservatório interage fortemente com a atmosfera, a vegetação e a água.

Conhecer os perfis de concentrações de CO₂ no solo também é importante porque isso fornece importantes informações sobre a produção de CO₂ no solo e o seu transporte pela superfície. A respiração no solo é resultado de processos complexos que variam de acordo com a profundidade analisada e as características bióticas e abióticas do local. O conhecimento da atividade microbiana no local e a variação dos perfis com a profundidade do solo é importante ferramenta para compreender os mecanismos da respiração do solo e prever o impacto do aquecimento global na respiração do solo. Outro aspecto importante é que o conhecimento dos perfis de concentrações de CO₂ é essencial para a compreensão de seus efeitos na qualidade da água e do solo

na região de estudo. As concentrações de CO_2 no solo são fortemente influenciadas pela atividade microbiana e pela respiração autotrófica (realizada pelas raízes), heterotrófica (realizada pelos microorganismos do solo) e pela decomposição orgânica. O conhecimento sobre a atividade microbiana, no entanto, é extremamente importante porque sua resposta às alterações nas condições ambientais é muito mais rápida do que a alteração na cobertura vegetal, por exemplo. Desta forma, seria possível identificar com antecedência possíveis desequilíbrios a que a área esteja exposta. Isso se torna ainda mais importante quando se trata de uma área que é fonte de água potável para Amsterdam e região, uma das regiões mais desenvolvidas da Europa.

É este o cenário a ser estudado aqui. O Parque Nacional Zuid-Kennemerland se localiza 23 km a oeste de Amsterdam, próximo às cidades de Zandvoort e Overveen. O local é uma das áreas de dunas mais extensas e inexploradas da Europa, contendo uma rica fauna e flora. O fato de haver constante adução de água para abastecer Amsterdam e região, entretanto, pode resultar em impactos ambientais relevantes no ecossistema local. Além disso, as concentrações de dióxido de carbono no solo têm efeitos em muitos sistemas, incluindo a água subterrânea. Desta forma, uma análise crítica da variação espacial dos perfis de concentração de CO_2 no solo é relevante, especialmente se considerarmos a interação dessas concentrações com outros parâmetros como profundidade, cobertura vegetal, atividade microbiana, teor de CaCO_3 , temperatura, umidade e teor de carbono e nitrogênio.

Extrair informações dos perfis de CO_2 no solo, todavia, geralmente é difícil, já que esses perfis são resultado de complexas interações entre a

produção e o transporte do dióxido de carbono no solo em várias profundidades, além de diversos outros parâmetros.

O estudo foi conduzido com a supervisão de dois professores da VU University Amsterdam, Maarten Waterloo e Pieter Stuyfzand, e contou com o apoio de seis estudantes (Gustavo Peruchi, Vincent Schinkel, Joost Buitink, Erica Caverzam, Maaïke der Kinderen e Iris van Wielink) do último ano de graduação em Ciências Ambientais pela mesma universidade. Cada estudante ficou responsável pelo estudo de diferentes características importantes do Parque Nacional Zuid-Kennemerland, com o intuito de se conhecer melhor a área e preservar o equilíbrio ambiental da região, já que a área é muito importante para o abastecimento de água potável para Amsterdam e região. O estudo foi possível devido ao apoio do CNPq, por meio de uma bolsa de estudos de graduação-sanduiche pelo programa Ciência sem Fronteiras, e sem dúvida foi importante para minha formação acadêmica e profissional. Por este motivo apresentei o projeto ao professor Dr. Eduardo Felga Gobbi, já que gostaria de compartilhar com meu curso de origem o conhecimento adquirido em um intercâmbio realizado com apoio do CNPq, órgão tão importante para o desenvolvimento científico e tecnológico do país. A receptividade por parte do professor fez ser possível aprofundar e melhorar o estudo que resultou neste trabalho de conclusão de curso.

2. OBJETIVOS

Objetivo geral: Avaliar os perfis de concentração de CO_2 no solo de acordo com a profundidade e sua relação com a cobertura vegetal e teor de CaCO_3 .

Objetivos específicos:

- i. Compreender perfis de concentrações de CO_2 no solo e sua interação com fatores ambientais bióticos e abióticos;
- ii. Avaliar a distribuição vertical das concentrações de CO_2 no solo e os fatores que influenciam no perfil analisado;
- iii. Avaliar o efeito de altos teores de CaCO_3 nos perfis de CO_2 no solo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Área de estudo

A área de estudo é localizada dentro do Parque Nacional Zuid-Kennemerland, a cerca de 23 km a oeste de Amsterdam, na Holanda. O parque se localiza entre as cidades de Zandvoort e IJmuiden e tem uma área total de 3800 hectares. O local consiste em sua maioria de dunas e florestas. Essa área é uma das mais extensas e inexploradas áreas da Europa Ocidental, contendo uma rica fauna e flora a ponto de ser considerado Parque Nacional em 1995. Suas importantes reservas naturais, entretanto, constantemente são ameaçadas pelo desenvolvimento de áreas residenciais no entorno, além de contínua adução de água para o abastecimento de Amsterdam e região (STUIJFZAND, 1993).

Por ser situada em uma área de grande densidade populacional (mais de 2000 habitantes/km²), essa região é suscetível aos impactos ambientais já conhecidos para regiões muito habitadas. No entanto, ainda é uma das mais desenvolvidas e extensas zonas de dunas da Europa Ocidental. Essa região de dunas é conhecida por seus reservatórios vitais para o abastecimento para a região de grande densidade populacional ao redor. As altas cargas poluidoras da água da chuva e dos rios Rhine e Meuse, rios importantes da região que abastecem os aquíferos das dunas localmente, fazem com que estudos como esse sejam relevantes no intuito de preservar a qualidade da água subterrânea e também manter boas condições ambientais de uma reserva natural já impactada (STUIJFZAND, 1993).

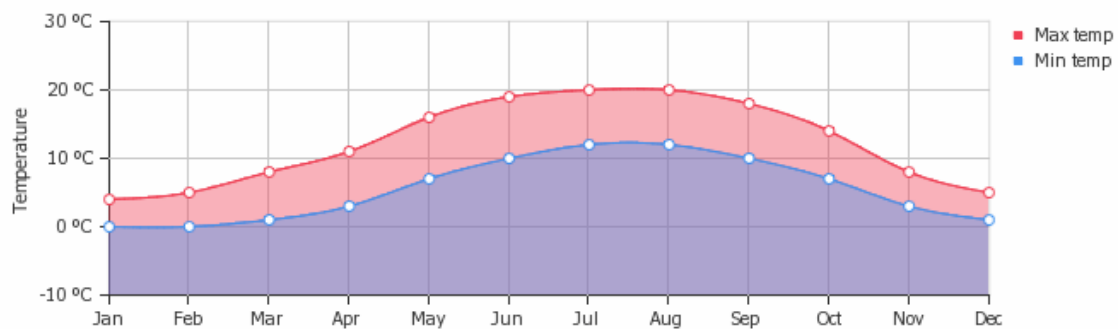
3.1.1 Vegetação

Há muitos tipos de vegetação presentes no local de estudo, em geral com a densidade da vegetação aumentando ao se afastar do mar. O Parque Nacional Zuid-Kennemerland exibe uma biodiversidade muito grande e diferentes ecossistemas. Isso ocorre devido a diferenças no solo, no nível do lençol freático e distância do mar. Próximo do mar, não há quase nenhum tipo de vegetação. Em alguns pontos de estudo próximo ao mar, há uma vegetação rasteira (*Amophila arenaria* e *Hyphnum cupre*, por exemplo). Há também a ocorrência de gramíneas de dunas, como *Ammophila arenaria*, *Phleum arenarium* e *Corynephorus canescens*. Além disso, em um terreno pantanoso pode-se notar também a existência de *Tortula ruralis* e *Hyphnum cupressiforme*. Também há alguns pequenos arbustos, como *Salix repens*, *Hippophae rhamnoides* e *Crataegus monogyna*. Já os pontos mais distantes da costa apresentam uma vegetação densa, com muitas árvores coníferas (*Pinophyta*). Nessa região mais afastada da costa, há também muitas árvores plantadas, especialmente das espécies *Pinus nigra* e *Pinus sylvestris*. Durante o período de 1850 a 1980, houve muitas mudanças no tipo de cobertura vegetal devido a desmatamentos, plantações e principalmente devido à adução de água subterrânea (STUIJFZAND, 1993). A descrição da vegetação do local será feita mais detalhadamente para cada ponto de amostragem, já que influencia diretamente na concentração de CO₂.

3.1.2 Clima

A classificação climática pelo sistema de Koppen descreve essa área como clima Cfb. De acordo com essa classificação, o clima é temperado e úmido a maior parte do tempo, com temperaturas menores de 22 graus Celsius durante o mês mais quente. A figura 1 mostra a variação da temperatura ao longo do ano na região.

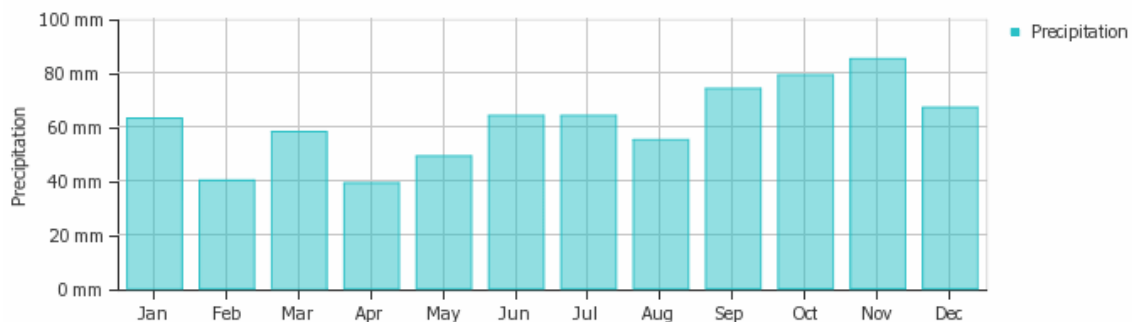
FIGURA 1: TEMPERATURA MÉDIA AO LONGO DO ANO NA REGIÃO



FONTE: WEATHER AND CLIMATE (2014)

A precipitação anual da área está entre 850 e 875 mm durante o período de 1981-2010, conforme a figura 2. O mês mais seco é abril (45-50mm) e o mês mais úmido é novembro (95-100mm). A velocidade média do vento é cerca de 5 m/s e a temperatura média anual está entre 9,9 e 10,2 graus Celsius.

FIGURA 2: PRECIPITAÇÃO MÉDIA AO LONGO DO ANO NA REGIÃO



FONTE: WEATHER AND CLIMATE (2014)

3.1.3 Geologia e geomorfologia

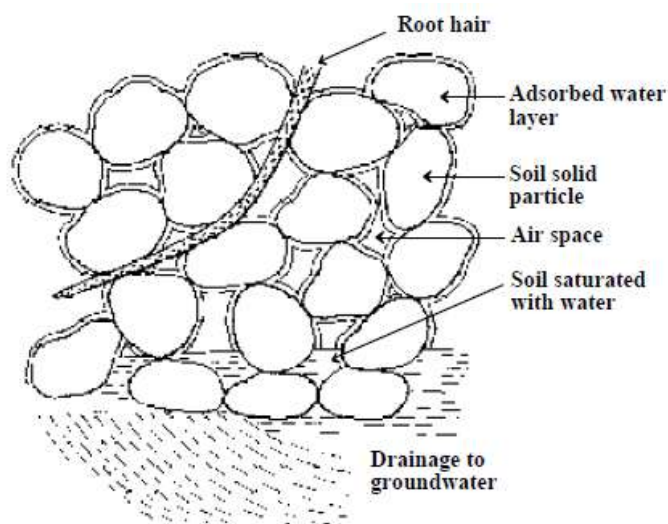
Os aspectos geológicos mais relevantes da área de estudo consistem em uma série de dunas de praia, depositadas na área entre 2500 e 5300 anos atrás. Essas dunas foram formadas durante um período de baixa transgressão com progressão na zona costeira. Essas dunas consistem de grãos de areia médios a grandes, originados parte de depósitos fluviais do período Pleistoceno e parte da areia do Mar do Norte, depositado durante tempestades. Após a formação das dunas mais velhas (estas da zona costeira), as dunas mais zonas foram formadas (KINDEREN, 2014). Essas dunas consistem de areia calcárea com fragmentos de conchas. A área de dunas situa-se de 0 a 30 metros acima do nível do mar. Mais para o interior (afastando-se da zona costeira), há também uma floresta com árvores coníferas.

3.2 Solo e sua composição

O solo é uma mistura de matéria orgânica, minerais e água que é capaz de suportar a vida de plantas na superfície terrestre. Para os humanos e a maioria dos organismos terrestres, o solo é a parte mais importante da geosfera. Desta forma, vemos que apesar de ser uma fina camada (em comparação ao diâmetro total da Terra) ele tem extrema importância para a manutenção da vida terrestre. São formados pelo intemperismo de rochas como resultado de processos geológicos, biológicos e hidrológicos, sendo considerados sistemas abertos que permitem a contínua troca de matéria e energia com a atmosfera, hidrosfera e biosfera (MANAHAN, 2000).

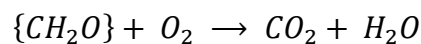
A primeira camada de solo, que será estudada nesse estudo, possui matéria orgânica, matéria inorgânica, além de muitas populações de bactérias, fungos e animais. Além disso, também possui água adsorvida e gases, como vemos na figura abaixo.

FIGURA 3: ESTRUTURA SUPERFICIAL DO SOLO



FONTE: MANAHAN (2000)

Pela figura acima, podemos inferir que o solo é feito basicamente de três fases: sólido, líquido e gasoso. Cerca de 35% do volume do solo, em média, é composto por poros preenchidos de ar. Apesar de a constituição por volume da atmosfera ser de 21% de oxigênio e 0,03% de dióxido de carbono, esses números são muito diferentes no solo. A razão disso é principalmente a decomposição de matéria orgânica:



No processo de decomposição de matéria orgânica, ocorre o consumo de oxigênio e a produção de dióxido de carbono. Como consequência disso, a constituição dos gases no solo é muito diferente em relação à atmosfera: no solo, o oxigênio pode constituir menos de 15%, enquanto o dióxido de carbono pode variar muito. Além disso, a decomposição da matéria orgânica no solo aumenta o dióxido de carbono dissolvido na água subterrânea, o que pode diminuir o pH e, conseqüentemente, contribuir para o intemperismo de minerais carbonato, particularmente o carbonato de cálcio (MANAHAN, 2000).

3.2.1 Componentes orgânicos e inorgânicos do solo

O solo é composto majoritariamente por matéria orgânica e compostos inorgânicos. O intemperismo das rochas-mãe e de minerais formaram os componentes inorgânicos do solo. Esse intemperismo contribuiu para a formação de colóides inorgânicos, que são repositórios de água e nutrientes para as plantas e muito importantes para a desintoxicação do solo. Entre os

componentes inorgânicos do solo, destacam-se o calcário, quartzo, mica e argila.

Já a matéria orgânica serve como fonte de energia para microorganismos, que fazem reações químicas como troca iônica e influenciam as propriedades físicas do solo. A acumulação de matéria orgânica no solo é influenciada por vários fatores, principalmente temperatura e disponibilidade de oxigênio. Com a diminuição da temperatura, sabe-se que a taxa de biodegradação também diminui, e com isso a degradação da matéria orgânica não acontece tão rapidamente se comparado a ambientes mais quentes. Alguns compostos orgânicos são resumidos na tabela abaixo:

Tabela 1 – Principais componentes orgânicos no solo

Tipo de composto	Composição	Importância
Humus	Resíduo restante da degradação devido à decomposição de plantas, principalmente C, H e O	Componente orgânico mais abundantemente, melhora propriedades do solo, troca de nutrientes, reservatório de nitrogênio
Sacarídeos	Celulose, hemicelulose, amidos	Principal fonte de alimento para microorganismos do solo, ajuda a estabilizar agregados do solo
Compostos de fósforo	Ésteres de fosfato, fosfolipídeos	Fontes de fosfato para as plantas

FONTE: MANAHAN (2000)

3.2 Intemperismo físico e químico

O intemperismo é a alteração física ou química de rochas e minerais na superfície terrestre. Devido a fatores como temperatura, pressão e umidade, entre outros, ocorrem alterações nas rochas e minerais, que resulta em sua desintegração e consequente decomposição e/ou modificação para formas mais estáveis no meio ambiente. O intemperismo divide-se entre químico e físico, dependendo de como ocorreram tais alterações.

O intemperismo físico é quando a rocha se desintegra simplesmente por rompimentos sucessivos em fragmentos menores, sem a ocorrência de processos químicos ou mineralógicos. Esses processos ocorrem principalmente pelas variações diárias de temperatura, pressão das raízes devido ao crescimento de plantas ou mesmo processos erosivos.

Já o intemperismo químico é quando essa desintegração ocorre devido a mudanças na composição química de rochas e minerais. Alguns silicatos minerais muito comuns são suscetíveis ao intemperismo químico, e isso pode ser observado empiricamente pela sua estabilidade. Essa baixa estabilidade leva ao intemperismo. Entre alguns processos comuns de intemperismo químico dos solos e rochas estão: oxidação, redução, oxirredução, hidrólise, hidratação e solução (BUOL et al., 2011).

Um tipo importante de intemperismo a ser estudado nesse trabalho é o intemperismo por dissolução. Este tipo de intemperismo químico será explicado mais a fundo porque é o tipo de intemperismo que ocorre na área de estudo em questão.

3.2.1 Intemperismo químico por dissolução de carbonato de cálcio

O intemperismo por dissolução ocorre pela dissolução de carbonato de cálcio ou sais simples, como cloretos. A dissolução por carbonato de cálcio é muito importante em áreas com grandes teores de calcário, como esta em questão (STUIJFZAND, 1993). Em áreas assim, a natureza do solo pode ser altamente dependente da natureza do resíduo deixado após a dissolução do carbonato de cálcio (já que esta pode deixar algumas impurezas como ferro e cristais de quartzo, materiais a partir do qual o solo se forma) (BUOL et al., 2011). Na área de estudo, particularmente, também são importantes os materiais depositados em função do vento, já que se trata de uma região costeira e com grande incidência de ventos.

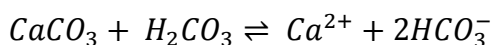
As reações químicas ocorridas nesse caso de intemperismo basicamente são a dissolução de um composto em íons assim que se dissolve na água, acompanhado também pela hidrólise do íon carbonato. Essa dissolução pode ocorrer de duas formas: congruente ou incongruente. Se for congruente, a dissolução ocorre sem a formação de outro composto. Se for incongruente, que é a maioria das dissoluções de minerais silicatos, ocorre a reação com a água para a formação de outro composto sólido. O problema em questão é que essas reações envolvidas no intemperismo químico não acontecem apenas na superfície, ao estar exposta ao tempo – ocorre também no subsolo e abaixo do nível do lençol freático, onde os minerais estão em contato contínuo com a água. Os compostos formados após o intemperismo químico por dissolução consistem em: novos minerais como óxidos, hidróxidos e minerais argilosos; íons e moléculas que dissolvem na água (e neste ponto

percebe-se a importância do estudo, já que a área em estudo é fonte de água potável para Amsterdam e região); grãos minerais não-reativos como quartzo e zinco (FAURE, 2001). O segundo tópico citado acima é o mais interessante para este estudo, que é a dissolução do carbonato de cálcio na água.

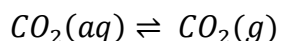
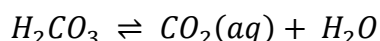
3.2.1.2 Relação entre carbonato de cálcio e dióxido de carbono

A grande questão é que o mero cálculo da solubilidade do carbonato de cálcio não explica a real composição de águas naturais, já que estas são muito complexas e afetadas por muitos outros fatores. A discrepância nos valores calculados e nos valores reais encontrados em águas naturais, contudo, pode ser considerada para a compreensão de como a solubilidade da calcita é afetada por variações na pressão parcial de CO_2 , no pH e na temperatura (FAURE, 2001).

A equação representando a reação entre calcita e ácido carbônico, entre os valores de pH menores que 10,3 e maiores que 6,35 é representada pela equação:



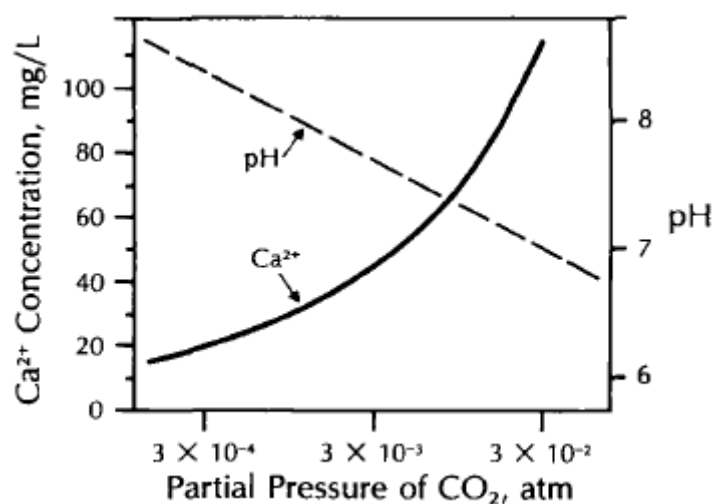
Nesta equação, percebe-se que o ácido carbônico está em equilíbrio com o CO_2 aquoso, que por sua vez está em equilíbrio com o CO_2 gasoso:



Essas equações podem ser usadas qualitativamente para prever como a solubilidade da calcita é influenciada por alterações na pressão parcial de CO_2 . Qualitativamente, portanto, pode-se dizer que um aumento na pressão parcial de dióxido de carbono no solo a uma temperatura constante acarretará em um aumento na concentração de ácido carbônico nessa solução (FAURE, 2001).

Na figura abaixo, é mostrado o efeito de pCO_2 na solubilidade do carbonato de cálcio.

FIGURA 4: VARIAÇÃO DE CO_2 EM RELAÇÃO A ÍONS Ca^{2+} E pH



FONTE: FAURE (2001)

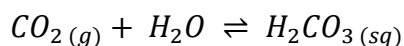
Ao analisar o gráfico acima, nota-se que a concentração de Ca^{2+} em uma solução saturada de calcita aumenta de 20 mg/L para cerca de 45 mg/L, ao passo que a pressão parcial de dióxido de carbono no solo aumenta de 3×10^{-4} atm para 3×10^{-3} atm. Ao mesmo tempo disso, o pH diminui ao passo que o CO_2 se dissolve mais. Com isso, pode-se perceber que áreas

carbonatadas resultarão em uma maior dissolução do dióxido de carbono na água, resultando em valores de pH mais baixos (mais ácidos).

3.2.1.3 Sistema Carbonato

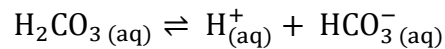
Os efeitos anteriormente descritos são consequência do que é conhecido como Sistema Carbonato. Este é um dos mais importantes sistemas aquáticos de ácido-base. Constituem esse sistema as seguintes espécies químicas: CO_2 gasoso, CO_2 dissolvido, ácido carbônico H_2CO_3 , bicarbonato HCO_3^- e carbonato CO_3^{2-} . Essas espécies químicas existem naturalmente em corpos hídricos naturais. A fonte do íon carbonato são as rochas calcárias, que são constituídas grande parte por CaCO_3 e que tem consequência no efeito de dureza da água. Já o dióxido de carbono está presente na atmosfera, além de ser participante em processos biológicos como a respiração (onde CO_2 é produzido) e biossíntese por organismos autótrofos e fotossintéticos (onde o CO_2 é consumido) (SNOEYINK e JENKINS, 1980).

Como consequência da dissolução do CO_2 atmosférico na água e também da decomposição da matéria orgânica presente no solo, temos o seguinte equilíbrio:

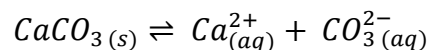


No equilíbrio acima, em situações normais de fato a maior parte do dióxido de carbono dissolvido ocorre na forma de $\text{CO}_{2(aq)}$, e não na forma de ácido carbônico (H_2CO_3). Isso acontece devido à dissolução do ácido carbônico, que

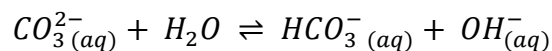
apresenta equilíbrio em meio aquoso com o íon bicarbonato e o íon H^+ , como vemos no equilíbrio abaixo:



Como já mencionado, o íon carbonato está presente em solos e águas naturais. Sua fonte são as rochas calcárias, que são formadas majoritariamente por carbonato de cálcio. Embora quase insolúvel em pequena quantidade, o $CaCO_3$ se dissolve em contato com a água de acordo com o seguinte equilíbrio:



O íon carbonato, por sua vez, atua como base produzindo íons bicarbonato e hidroxila:



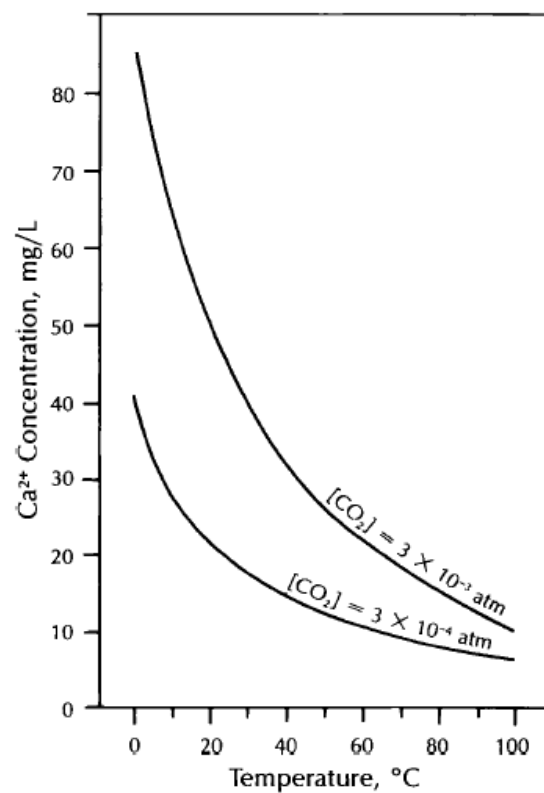
Na ocorrência de grandes quantidades de carbonato de cálcio ($CaCO_3$), entretanto, esse equilíbrio será afetado. Maiores concentrações de $CaCO_3$ deslocarão o equilíbrio representado acima, de modo a aumentar produção de CO_3^{2-} . Por conseguinte, isso acarretará em um novo deslocamento do equilíbrio da reação acima, resultando em maior produção de hidroxila. Sabendo da relação direta entre concentração de hidroxilas e pH, percebe-se que em águas carbonatadas o pH é orientado pela relação entre dióxido de carbono e carbonatos (SNOEYINK e JENKINS, 1980).

3.2.1.4 Relação entre carbonato de cálcio e temperatura

A temperatura também é um fator que afeta a solubilidade do carbonato de cálcio. Isso ocorre principalmente devido a alterações nos valores das constantes de equilíbrio.

O aumento da temperatura leva a maiores constantes de dissociação do ácido carbônico, ao passo que as constantes de solubilidade do carbonato de cálcio e do CO_2 diminuem. O resultado disso é mostrado no gráfico abaixo, onde percebemos que o aumento na temperatura acarreta uma diminuição na solubilidade do carbonato de cálcio na água (FAURE, 2001).

FIGURA 5: SOLUBILIDADE DE CaCO_3 DE ACORDO COM TEMPERATURA



FONTE: FAURE (2001)

3.3 CO₂ no solo

As concentrações de dióxido de carbono no solo variam de acordo com a produção e o transporte de CO₂ no solo. Isso ocorre principalmente porque maiores concentrações de CO₂ ajudam no crescimento de plantas e também maior acumulação de biomassa, através de estimulação direta por fotossíntese (DANYAGRI e DANG, 2013). Tamanha importância do CO₂ no solo se deve por este ser um fator-chave para uma boa fertilidade do solo e também produção agrícola.

A variação do dióxido de carbono no solo se deve ao balanço de inputs (respiração, atividade microbiana e decomposição da matéria orgânica) e outputs (fotossíntese). Estudos indicam também que a vegetação é um dos fatores determinantes na distribuição vertical do dióxido de carbono (DANYAGRI e DANG, 2013), hipótese esta que será avaliada nesse estudo. Maiores concentrações de dióxido de carbono no solo em geral indicam alta atividade microbiana e também maiores densidades de plantas, sendo o CO₂ resultado da fotossíntese realizada. Quando se obtém altas concentrações deste gás, contudo, pode ocorrer a inibição do desenvolvimento e crescimento de plantas; outra hipótese é que isso não seja resultado apenas de atividade microbiana ou atividade de plantas, mas oriundo da dissolução do dióxido de carbono devido a regiões carbonatadas, como citado acima.

3.4 Variação do CO₂ com a profundidade do solo

As concentrações de dióxido de carbono no solo são diferentes de acordo com a profundidade considerada, devido à diferença nas taxas de difusão gasosa e produção de CO_2 . Além disso, em determinadas profundidades a maior ocorrência de raízes altera consideravelmente as concentrações de CO_2 . A variação de acordo com a profundidade é, na verdade, resultado das alterações nas condições ambientais do local, tanto das condições bióticas como abióticas. Em determinada profundidade, a respiração autotrófica pode ser mais determinante para a liberação de CO_2 , enquanto em áreas com altos teores de carbono a decomposição de matéria orgânica pode ser determinante para a formação dos perfis de CO_2 . Outro aspecto é a proximidade do nível do lençol freático, algo que pode apresentar comportamentos distintos às tendências de determinada vegetação.

3.6 Efeitos da umidade do solo

A umidade do solo tem forte relação com as concentrações de CO_2 no solo, especialmente nos primeiros 5 cm (KURC E SMALL, 2007). O teor de água no solo tem efeito na difusão gasosa e também na atividade microbiana e das raízes, conseqüentemente afetando a pressão de CO_2 no solo. Alguns estudos também argumentam que a umidade do solo é uma das variáveis que mais controla as concentrações de CO_2 durante períodos de extremas condições de seca ou de umidade, ou mesmo em regiões onde as temperaturas são altas e não variam muito (SCHWENDENMANN et al., 2003). Também sabe-se que a limitação de água pode inibir o crescimento das raízes e afetar seu metabolismo, conseqüentemente trazendo variações às concentrações de CO_2 no solo.

Menor umidade no solo pode, então, levar a menores concentrações de CO_2 se isto levar a dificuldades na atividade, ou também aumentando os espaços entre os poros, consequentemente aumentando a difusão gasosa (HAMADA E TANAKA, 2001). Se ambos processos ocorrerem simultaneamente, causaria então concentrações de CO_2 relativamente baixas em verões secos, como Hamada e Tanaka (2001) mostraram durante os verões secos de 1995 a 1997.

Outros estudos correlacionaram a umidade do solo com a difusão dos gases (KURSAR, 1989), afirmando que a alta resistência no solo dificultando a difusão gasosa poderia ser causada por maiores valores de umidade do solo, especialmente quando tais valores chegavam a 40%. Baixo teor de água no solo, por outro lado, pode impactar negativamente no crescimento das raízes e em seu metabolismo, já que isso poderia limitar o crescimento das plantas ou de microorganismos no solo.

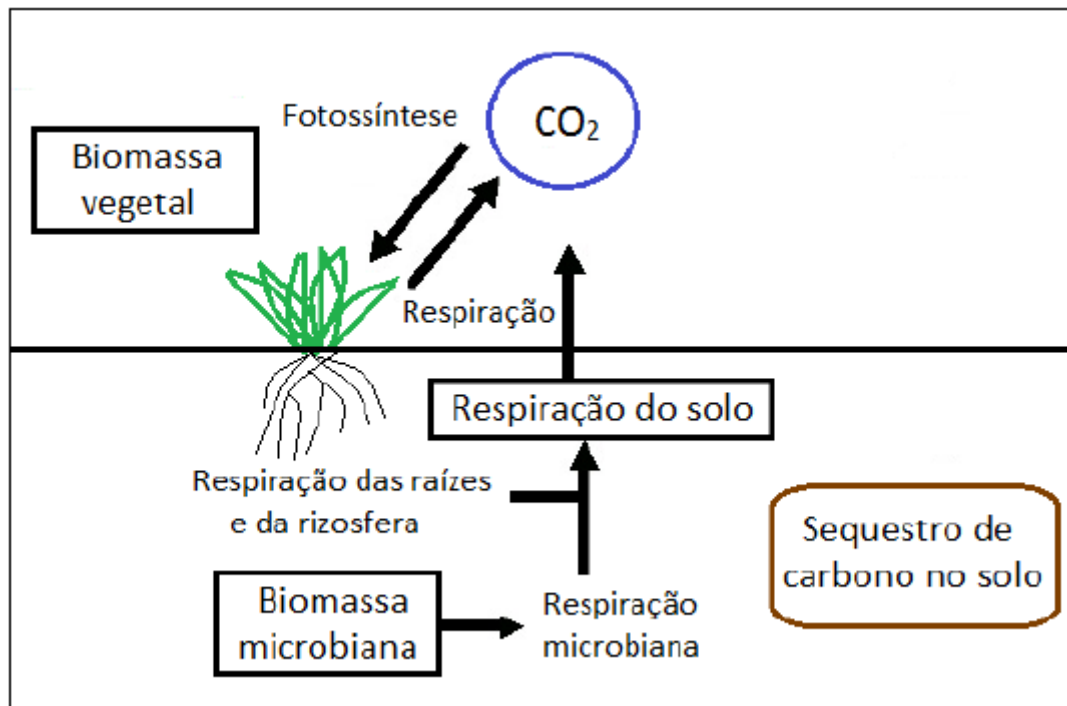
3.7 Ciclo do CO_2 no solo

A matéria orgânica, além de toda sua importância já descrita, é também o melhor indicador quanto à qualidade do solo para a agricultura e biodiversidade. Isso acontece porque esta integra todos os aspectos quanto à química, física e biologia do solo. O problema é que mudanças nos teores de matéria orgânica do solo podem levar muito tempo para serem detectados, o que prejudicaria uma tomada de ação com maior rapidez em caso de desequilíbrios ambientais. Por isso, analisa-se como bioindicadores os

microorganismos do solo, já que as alterações ambientais que afetariam a matéria orgânica afetam também a comunidade microbiana mais rapidamente (EMBRAPA, 2015).

A matéria orgânica é composta por uma parte biótica e outra abiótica. A parte biótica refere-se justamente à comunidade microbiana, que pode ser considerada a parte “viva” da matéria orgânica (EMBRAPA, 2015). Uma das funções básicas dos microorganismos do solo é a decomposição da matéria orgânica, principalmente oriundos de restos de planta ao seu redor. As comunidades microbianas presentes no solo desempenham funções primordiais como o ciclo do carbono, ciclo do nitrogênio e a produção de dióxido de carbono no solo, sendo este último especificamente para o presente estudo. A quantificação da atividade microbiana do solo é importante especialmente pelo fato de ser um indicador da qualidade do solo (ARAUJO et al., 2009).

A respiração no solo pode ser dividida em dois tipos: heterotrófica (realizada pelos microorganismos do solo) e autotrófica (realizada pelas raízes das plantas), como pode ser observado na figura 6. Esses dois tipos de respiração, ambos fontes de CO₂, respondem de formas distintas às mudanças no ambiente, como alterações na temperatura e umidade do solo, sendo difícil estimar a sua contribuição individual às maiores concentrações de dióxido de carbono no solo. Desta forma, mesmo pequenas variações na respiração do solo devido a estes fatores podem alterar significativamente as concentrações de CO₂ no solo (SILVA, 2014).

FIGURA 5: PROCESSOS QUE ENVOLVEM O CICLO DE CO₂ NO SOLO

FONTE: SILVA (2014).

Em geral, a quantidade de dióxido de carbono que é liberada comumente é usada como um indicador do processo de decomposição de matéria orgânica e decomposição de resíduos, além de atividade heterotrófica (já que as emissões de CO₂ é geralmente considerada como o resultado final do metabolismo energético dos microorganismos (SILVA, 2014).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A observação dos perfis de concentração de CO_2 no solo aconteceram em 15 pontos no Parque Nacional Zuid-Kennemerland, na Holanda, de março de 2014 até maio de 2014. Os pontos de amostragem foram selecionados de acordo com o tipo de vegetação, a distância para a costa e o tipo de solo. Quatro pontos de amostragem em Twente foram também considerados para que pudesse ser analisado também o comportamento do CO_2 no solo em uma floresta de pinheiros. Os pontos de amostragem no Parque Nacional Zuid-Kennemerland são mostrados na figura abaixo.

FIGURA 6: PONTOS DE AMOSTRAGEM NO PARQUE NACIONAL ZUID-KENNERLAND



FONTE: GOOGLE EARTH (2014)

Para que fosse possível medir as concentrações de dióxido de carbono no solo em diferentes profundidades foi utilizado uma broca helicoidal de 1,60m, mostrada na figura 8. O equipamento foi necessário para que se pudesse ter valores confiáveis das concentrações de dióxido de carbono no solo em profundidades maiores, de modo que este perfurava o solo e a cada 15 centímetros eram feitas as medições.

FIGURA 7: BROCA ESPIRAL UTILIZADA PARA MEDIÇÕES



FONTE: PRÓPRIA.

Primeiro era medido as concentrações de CO_2 no solo, diretamente com uma seringa, que imediatamente era inserida no analisador de CO_2 portátil. Após essa primeira medição, a broca era então utilizada para perfurar o solo de forma a obter medições a cada 15 centímetros de profundidade. Esse tipo de

broca, mostrado na figura acima, é oca e tem um pequeno tubo por dentro. Esse tubo vai desde uma pequena tela com um filtro na base até o seu topo, onde tem uma seção em T. A tela na base da broca, de onde é capturado as amostragens na profundidade desejada, e também a seção tem T na parte superior da broca, onde era inserida a seringa no tubo para retirar a amostragem da respectiva profundidade, são mostradas na figura 9.

FIGURA 8: FILTRO NA BASE DA BROCA ESPIRAL



FONTE: JOOST BUITINK (2014)

FIGURA 9: AMOSTRAGEM FEITA COM AUXÍLIO DE SERINGA, NA PARTE SUPERIOR DA BROCA ESPIRAL (SEÇÃO EM T)



FONTE: PRÓPRIA

As medições ocorriam consecutivamente a cada 15 centímetros até a maior profundidade possível, considerando que a broca mede 1,60m. Algumas vezes atingia-se o nível do lençol freático em menos de 1,60m, de modo que não era possível fazer medições abaixo desse nível. Era preciso que houvesse uma grande atenção no começo da perfuração do solo, segurando firme a broca para que a estrutura da superfície do solo não fosse perturbada. Também foi preciso cuidar para que perfurássemos exatamente na profundidade desejada, para evitar que fosse necessário elevar a broca em alguns centímetros após a perfuração, já que isso poderia ter consequências no resultado das amostragens e, assim, diminuir a credibilidade dos resultados. Com estes cuidados, a broca foi posicionada exatamente na vertical e as concentrações de CO₂ no solo foram medidas em 0,05, 0,15, 0,30, 0,45, 0,60, 0,75, 0,90, 1,05, 1,20, 1,35, 1,50 e 1,60m.

Para as medições de CO₂ na superfície do solo (profundidade de 5 cm), foram realizadas 10 amostragens em 10 diferentes pontos ao redor do ponto de perfuração da broca, dentro de um raio de 30 centímetros. Foi adotada essa metodologia para diminuir a possibilidade de dados incoerentes com a realidade do local, de modo a se tomar a média aritmética simples desses valores.

Além disso, na superfície também foi medida a temperatura do solo (sensor de temperatura Greisinger GTH 175/PT, da Alemanha) e a umidade do solo (instrumento medidor de umidade Trime-FM4). Para esses parâmetros também foi considerada a média de 10 medições em um raio de 30 centímetros

ao redor da broca, com o intuito de evitar valores imprecisos devido ao tipo de cobertura vegetal ou áreas perturbadas.

Para o monitoramento das concentrações de CO₂, foi utilizado o equipamento EGM-4 (PP Systems, Reino Unido), analisador de gases para CO₂, um equipamento que possibilita alta precisão e acurácia para os resultados obtidos. De acordo com o manual técnico do aparelho, mostrado na figura 11, este apresenta compensação automática de temperatura e pressão.

FIGURA 10: ANALISADOR DE GASES EGM-4



FONTE: EGM-4 MANUAL (2011).

Na profundidade desejada, uma seringa era inserida no tubo interior à broca e coletada a primeira amostra de 5 mL e logo bloqueava-se a passagem de ar pelo tubo. Essa primeira amostra era descartada pois não seria confiável. Desbloqueava-se rapidamente o tubo e a seringa era inserida, de modo a ter uma amostragem mais confiável e precisa. Considerava-se, portanto, apenas a

segunda amostragem obtida. A tomada de amostras com a seringa era feita lentamente, de modo a evitar ao máximo possíveis perturbações ou alterações nas medições.

Além das medições de dióxido de carbono, temperatura e umidade do solo, também foram coletadas amostras do solo em todos os 19 pontos. Tais amostras foram submetidas a análise termogravimétrica e medição de pH no laboratório da universidade. As amostras de solo foram bem misturadas e colocadas no forno, com uma temperatura constante de 55°C por, pelo menos, 24 horas.

As medições de pH podiam ser feitas normalmente após este período, de acordo com a metodologia explicada abaixo. As análises de carbono, nitrogênio e termogravimétrica, no entanto, precisam ser feitas com solo após este ser moído. Para isso, as amostras de solo foram moídas por 2 minutos e então analisadas para carbono, nitrogênio e análise termogravimétrica.

4.1 pH

A análise começou com um procedimento para se determinar a acidez (pH) do solo. Como se sabe, o pH é neutro quando é igual a 7, ácido quando é menor e alcalino quando é maior que 7. O procedimento adotado consiste em se misturar 16 gramas de solo, pesados em uma balança de alta precisão, com 40 mL de água destilada. Essa mistura era fortemente agitada e então o pH era obtido com o auxílio de um medidor digital de pH.

FIGURA 11: AMOSTRAS APÓS A MISTURA DO SOLO COM ÁGUA DESTILADA



FONTE: PRÓPRIA.

4.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada com o objetivo de analisar o teor de água, carbono estável e carbonatos da amostra. Para isso, tal análise mensura a perda de peso em função da temperatura. O equipamento (Labfit TGA-3000, Austrália) é totalmente automatizado e deve ser inicializado com os recipientes vazios, para que possa ser medido o peso dos cadinhos. O próximo passo, então, foi preencher os cadinhos com 1 a 2 gramas de solo moído e inicializar o equipamento novamente. Após este passo, aproximadamente 2 ou 3 horas depois a análise estava finalizada e os dados eram enviados diretamente ao computador.

Os resultados do TGA apresentam a perda de peso de acordo com a temperatura. Essa informação nos permite definir a composição do solo, já que

sabe-se a temperatura na qual ocorre a perda de água (25 °C a 105 °C), a perda de matéria orgânica (105 °C a 550 °C) e a perda de carbonatos (615 °C a 1000 °C).

A análise termogravimétrica funciona em 5 passos:

Passo	Tempo	Temperatura Inicial °C.	Temperatura Final °C.	Atmosfera
Umidade	0:08	25	105	Ar
LOI 330	0:22	105	330	Oxigênio
LOI 550	0:22	330	550	Ar
Resto	0:06	550	615	CO ₂
CaCO ₃	0:38	615	1,000	CO ₂

Passo 1: secagem. Esta dura 8 minutos, começando a 25°C e terminando em 105°C, de forma que a água é evaporada e a amostra pesada novamente. Com o peso da amostra antes e depois da secagem, é possível calcular sua umidade.

Passo 2: passo intermediário para determinar o material orgânico suscetível facilmente à combustão

Passo 3: determinação do teor orgânico total.

Passo 4: passo intermediário para detectar apenas a decomposição de minerais com água de cristalização e/ou compostos –OH.

Passo 5: passo para determinação da faixa na qual os carbonatos decompõem. O teor de carbonato total é calculado como CaCO₃, embora outros carbonatos como MgCO₃ e FeCO₃ possam estar presentes.

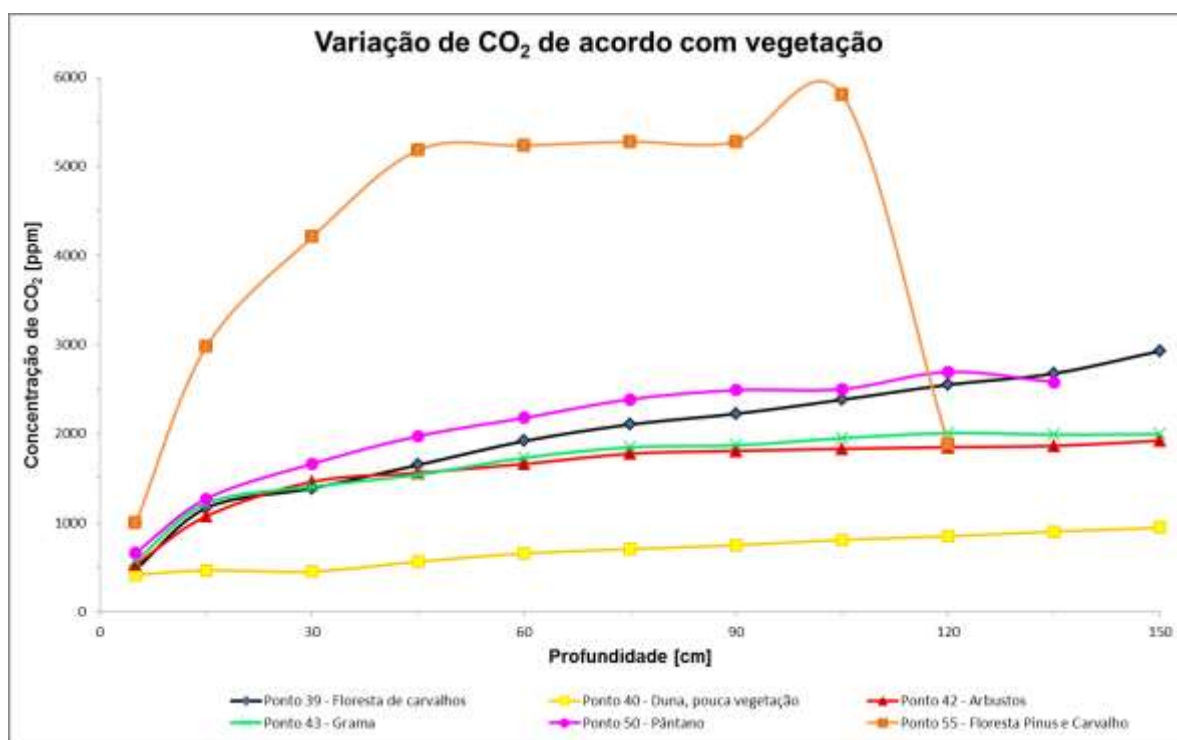
4.3 Análise de carbono e nitrogênio

A análise de carbono e de nitrogênio é possível submetendo as amostras de solo à alta temperatura. Amostras de solo foram moídas assim como o processo antes da análise termogravimétrica. Depois disso, 2 gramas de cada amostra foram dispostos em cadinhos para que pudessem ser analisados para carbono e nitrogênio. A combustão libera gases, que sofrerão oxidação e redução dos óxidos de nitrogênio. Após isso, os gases liberados serão determinados por cromatografia gasosa. Um computador será associado com um software chamado Eager 300, que possibilita o controle do processo e também o processamento dos dados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A concentração de CO_2 no solo de acordo com a profundidade foi medida em 19 pontos. Nesses pontos, também foram analisadas algumas propriedades do solo, como umidade, temperatura, teor de CaCO_3 e relação C/N, além da vegetação do ponto de amostragem. A lista completa com todos os parâmetros avaliados está disponível no apêndice. Os dados mais relevantes serão abordados nesta seção, a começar pelo gráfico abaixo que compara os perfis de CO_2 no solo de acordo com diferentes tipos de vegetação.

FIGURA 12: VARIAÇÃO DE PERFIS DE CO_2 DE ACORDO COM VEGETAÇÃO



No figura 12, foram traçados os perfis de concentração de dióxido de carbono para cada tipo de vegetação analisada no Parque Nacional Zuid-

Kennemerland: dunas, grama, arbustos, pântano, floresta de carvalho e floresta mista de pinus e carvalho. De fato, encontrou-se variações consideráveis nas concentrações de dióxido de carbono ao longo da profundidade. Pode-se notar uma clara relação entre tipo de cobertura vegetal e concentrações de CO_2 . Para coberturas vegetais similares, de fato encontrou-se perfis semelhantes – por isso aparece no gráfico apenas um perfil para cada cobertura vegetal, já que ficaria confuso se contivesse dados de todos os pontos no mesmo gráfico.

Enquanto o perfil relativo à duna (ponto 40) tem concentrações de CO_2 variando de 416 a 1010ppm, o perfil do ponto 55 (floresta de pinus e carvalho) apresenta maiores concentrações de CO_2 em todos os pontos, com pico de 5800ppm a uma profundidade de 105 cm. De maneira geral, à medida que aumenta a densidade da cobertura vegetal, aumentam também as concentrações de CO_2 , que variam principalmente de acordo com a respiração no solo, a atividade microbiana e a decomposição de matéria orgânica. Tal comportamento ocorre porque a floresta de pinus apresenta raízes mais profundas e numerosas, o que acaba por aumentar as taxas de respiração autotrófica e a atividade microbiana (devido à decomposição das raízes e maior disponibilidade de nutrientes nas profundidades medidas). O oposto disso pode ser constatado no perfil do ponto 40, nas dunas, onde o solo é arenoso e quase não tem cobertura vegetal. Por consequência disso, a respiração do solo e a decomposição de matéria orgânica no local dessa amostragem são pequenos, o que acaba por não alterar consideravelmente a concentração de CO_2 no solo com o aumento da profundidade.

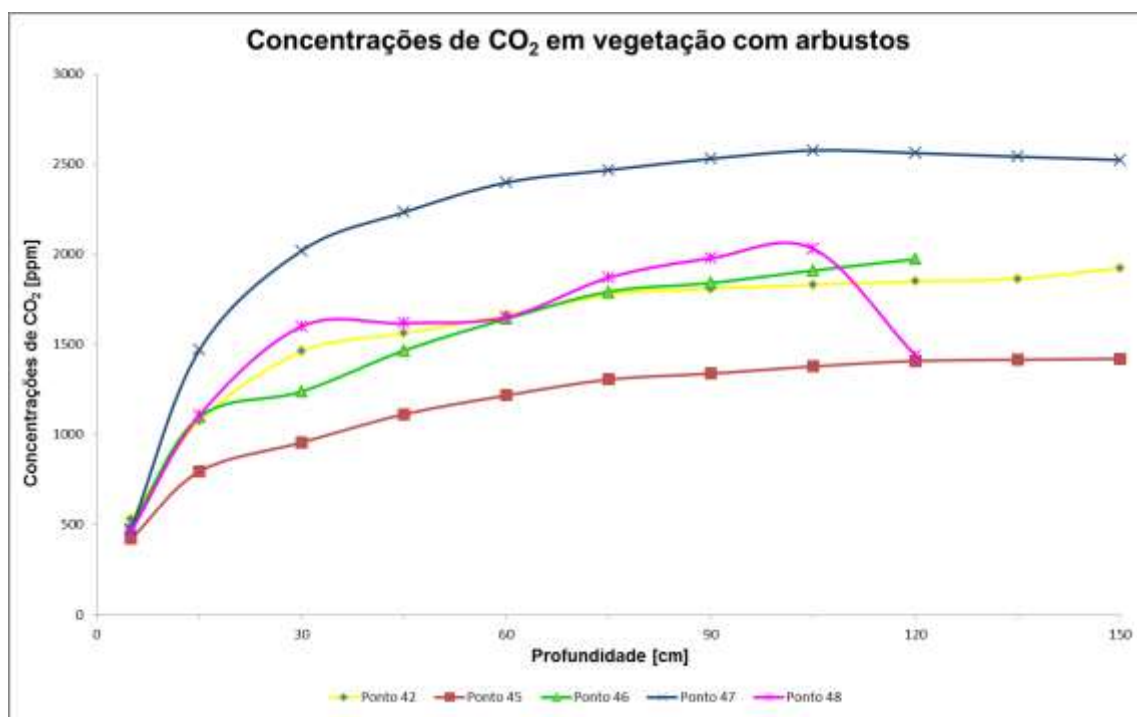
Já o perfil do ponto 43, cuja cobertura vegetal é basicamente composta por gramíneas, apresenta uma variação maior nas concentrações de CO₂ especialmente nos primeiros 30 cm. Outras medições para o mesmo tipo de cobertura vegetal (grama) seguem essa mesma tendência. Essa variação maior nos primeiros 30 cm pode ser explicada em grande parte pela decomposição da matéria orgânica. Esta contribuição pode ser notada ao relacionar as coberturas vegetais de grama e arbusto com o perfil do ponto 40, na duna. Por não haver camada de húmus e matéria orgânica em decomposição, a amostra do ponto 40 apresenta pouca variação na camada superficial do solo, o que por outro lado pode ser notado nos pontos 42 (arbustos) e 43 (grama).

Os perfis dos pontos 39 (floresta de carvalhos) e 50 (pântano), apesar de os primeiros 30 cm apresentarem concentrações de CO₂ similares às coberturas vegetais de grama e arbustos devido à decomposição de matéria orgânica, mantêm a tendência de aumento nas concentrações de CO₂ após tal profundidade. Isso acontece devido à respiração autotrófica, fator ao qual pode ser atribuído tal aumento já que tanto cobertura vegetal de pântano como de carvalhos apresentam raízes mais profundas - o que de fato foi encontrado no ponto 50.

As concentrações de CO₂ no solo não variam, contudo, apenas devido ao tipo de cobertura vegetal. E com o intuito de se analisar o comportamento dos perfis de CO₂ no solo em relação a outros parâmetros, o gráfico abaixo limitou-se a analisar apenas os perfis cuja cobertura vegetal era a mesma - basicamente arbustos, a maioria da espécie *Salix repens* e *Hippophae*

ramnoides, duas espécies muito comuns na região. Escolheu-se esse tipo de vegetação para analisar porque foi o tipo de cobertura vegetal que mais foram realizadas amostragens, portanto seria uma análise mais completa do que uma vegetação de pântano, por exemplo, onde foi realizada apenas uma amostragem. O gráfico pode ser visto na figura 13.

FIGURA 13: PERFIS DE CO₂ EM VEGETAÇÃO COM ARBUSTOS



A análise dos processos de respiração do solo é complexa porque ocorrem inúmeras interações entre condições abióticas, como umidade do solo, temperatura do ar e do solo, salinidade, teor de CaCO₃, pH, entre outros, e os componentes biológicos que atuam tanto na variação espacial quanto temporal dos perfis de CO₂ no solo. Além disso, a respiração das raízes, embora seja um dos principais componentes, é o mais difícil de se determinar. Na verdade,

ainda não existe nenhum método que separe esta da respiração dos organismos do solo, sem alterar as medições.

Pode se observar que a forma dos perfis é similar. A amostra 45, no entanto, parece ter seu crescimento limitado, sendo a amostra que apresenta as menores concentrações de CO_2 no solo. A taxa de crescimento menor do que outros perfis com cobertura vegetal semelhante poderia ser oriunda da falta de nutrientes, que acaba por dificultar a atividade biológica e o maior desenvolvimento das raízes. De fato, a amostra 45 apresenta um teor de nitrogênio de apenas 0,08%, muito abaixo se comparado às outras amostras. Além disso, o teor de 0,93% de carbono possivelmente indica que está ocorrendo menor decomposição da matéria orgânica, reação esta que liberaria CO_2 no solo. Por outro lado, a amostra do ponto 47 apresenta altos níveis de CO_2 no solo, embora o solo seja arenoso e a cobertura vegetal fosse quase nula, com apenas alguns arbustos com folhas. O teor de CaCO_3 deste ponto, contudo, é de 3,53%, o que poderia favorecer dissolução do CO_2 no solo, algo que será melhor explicado mais adiante.

Outro aspecto interessante se refere às oscilações apresentadas no perfil do ponto 48. A forma dele é similar aos outros perfis, no entanto existe maior oscilação especialmente entre 30 e 75 cm de profundidade. Tal oscilação pode ser atribuída à respiração autotrófica, já que a área apresentava muitas raízes nessa faixa de profundidades. Além disso, outro fator que deve ser considerado é a decomposição de matéria orgânica no solo, que tende a apresentar maiores taxas pelo fato de naquela profundidade existirem mais raízes.

As alterações temporais nos perfis em diferentes estações também foi avaliada, como mostra no gráfico da figura 15. As amostras 39 e 53 se referem ao mesmo ponto, sendo que a amostra 39 foi realizada no final do inverno (19/03) e a amostra 53 na primavera (29/04). Na primeira medição as árvores ainda estavam sem folhas, a vegetação rasteira era composta apenas por grama, que estava até seca e castigada pelo rigoroso inverno holandês. Ao retornar após 5 semanas, as árvores já estavam com folhas e a vegetação era mais densa, como pode ser notado na imagem abaixo. A temperatura da camada superficial do solo era de 9,3°C na amostra realizada no inverno e de 13,2°C na amostra realizada na primavera, o que também ajuda a explicar essa diferença nas concentrações observadas.

FIGURA 14: AMOSTRAS 39 E 53 (MESMO PONTO) NO INVERNO E PRIMAVERA

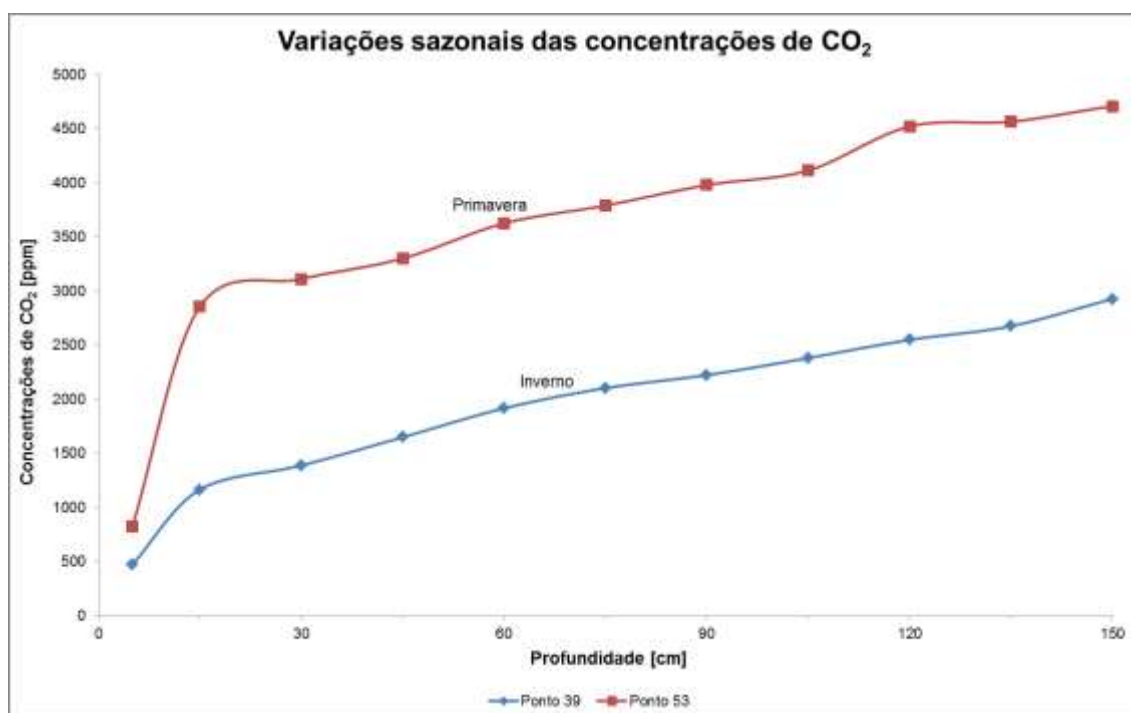


FONTE: PRÓPRIA.

A comparação entre as características da vegetação já levava a acreditar que a respiração do solo era mais intensa na primavera. De fato, isso foi observado ao ser traçado o perfil de concentrações de CO₂ no solo para as

duas amostragens, como mostra o gráfico da figura 15. Na primavera as concentrações de dióxido de carbono foram em média 85% superiores em relação à amostra realizada no inverno. Outro fato interessante observado é que ambos perfis apresentam a mesma forma, apesar das concentrações diferentes. Na profundidade de 120 centímetros foi encontrado uma grande quantidade de raízes em ambas amostras. O resultado disso pode ser observado no gráfico da figura 15, especialmente no perfil da amostra 39 (primavera), onde nota-se uma maior taxa de crescimento nas concentrações de CO_2 nessa profundidade.

FIGURA 15: VARIAÇÕES SAZONAIS NOS PERFIS DE CO_2



A concentração de CO_2 no solo depende majoritariamente da taxa de produção de CO_2 no solo. A produção de CO_2 é uma sequência de processos

bioquímicos influenciados por fatores ambientais, como a temperatura do solo, a umidade, entre outros. Portanto, o comportamento distinto dos perfis no inverno e na primavera é resultado das alterações das condições ambientais do local. Esse comportamento pode ser explicado principalmente por dois motivos: atividade microbiana no solo e a respiração autotrófica. O fator mais determinante para explicar a diferença entre os perfis é a atividade microbiana no solo, já que a atividade biológica é muito menor no inverno. Durante a primavera, a temperatura não atua mais como um fator limitante para o desenvolvimento dos microorganismos no solo, portanto a atividade microbiana aumenta e conseqüentemente aumenta a liberação de CO_2 como resultado da respiração desses microorganismos. Esse comportamento identificado está coerente com o que foi verificado em outros estudos (HAMADA E TANAKA, 2001; BILLING et. al, 1998), que também atribuíram essa variação cíclica à maior intensidade da atividade microbiana e da produção microbiana de CO_2 .

A respiração autotrófica também é um fator importante para explicar esse comportamento. Como pode ser observado na imagem comparativa do local (figura 14), a vegetação rasteira era basicamente grama, as árvores estavam sem folhas e castigadas pelo rigoroso inverno. Já na primavera a vegetação estava mais verde e diversificada, com uma cobertura vegetal mais densa do que no inverno, aumentando inclusive a decomposição de matéria orgânica no solo. A decomposição maior de matéria orgânica acaba disponibilizando mais carbono no solo, outro fator limitante para a atividade microbiana. Tal disponibilidade de carbono é ratificada com os dados das amostras, já que no inverno o teor de carbono no solo era de 5,7% e subiu para 6,37% na primavera. A maior disponibilidade de carbono no solo durante a

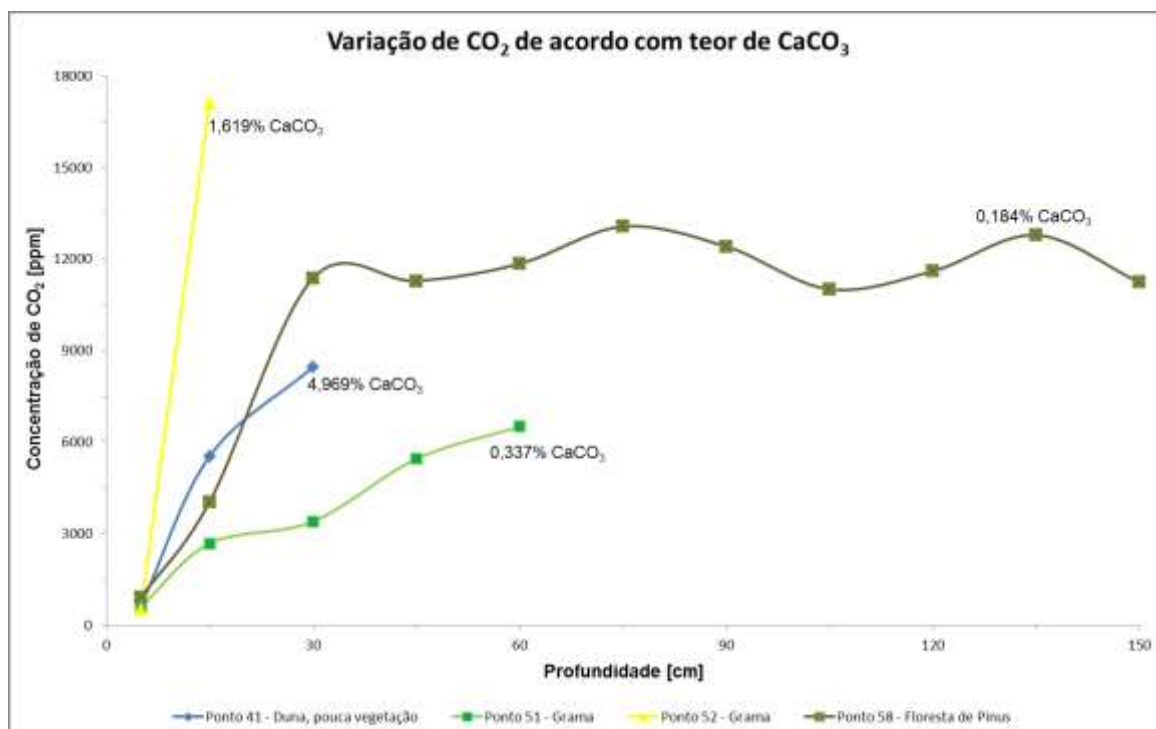
primavera acaba intensificando a atividade microbiana e não limita o desenvolvimento e reprodução dos microorganismos no solo, como acontece no inverno. O resultado disso é a maior acumulação de CO₂ no solo.

Outro aspecto que chama a atenção é que, embora houvesse mais dióxido de carbono no solo durante a primavera, a forma dos perfis continuaram muito similares. Após um pico de crescimento nos primeiros 15 cm no perfil da amostra 39, a taxa de crescimento de ambas amostragens foram muito similares. Essa semelhança na forma dos dois perfis acontece porque, por se tratar do mesmo local, a distribuição vertical de raízes (o que em um segundo momento afeta a atividade microbiana) é a mesma, apenas em maior intensidade durante a primavera. Quanto ao pico nos primeiros 15cm da amostra 53, isso pode ser atribuído também à menor difusão dos gases, já que a cobertura vegetal estava mais densa na primavera do que no inverno. Com uma cobertura vegetal mais densa, isso dificulta a difusão dos gases e acaba por acumular mais o CO₂ liberado no solo.

É importante destacar também que, apesar de se tratarem de estações diferentes (sendo uma estação de crescimento das plantas) e de existirem diversos fatores que afetam a produção de CO₂ no solo, a diferença de temperatura foi de apenas 3,9°C. Estimativas do IPCC revelam que a temperatura pode subir até 4,8°C até o fim do século. Tal variação afetaria o equilíbrio do ecossistema local, o que poderia inclusive afetar a qualidade da água subterrânea do local, que é fonte de consumo para uma das regiões mais desenvolvidas da Europa. A elevação da temperatura poderia alterar a distribuição das espécies e da composição do ecossistema do local, o que

poderia afetar seriamente a disponibilidade de água da região. Pelo fato de a atividade microbiana ser um indicativo da qualidade do solo e do equilíbrio do ecossistema, o acompanhamento das concentrações de CO_2 no solo pode ser uma boa alternativa para a análise dos impactos do aquecimento global - com a vantagem ainda de a resposta dos microorganismos presentes no solo ser muito mais rápida do que a resposta da vegetação ou da qualidade da água aos efeitos do aquecimento global.

Outro fato observado foi a grande variação nas concentrações de CO_2 ao se aproximar dos lençóis freáticos, como mostra o gráfico da figura 16. A análise dos perfis de um mesmo tipo de vegetação se mostraram muito similares entre si, como se concluiu após a análise dos gráficos acima. Quando se tratava das amostras que atingiam o nível do lençol freático, contudo, o que foi observado é que a última medição anterior a esse nível apresentava altíssimas concentrações de dióxido de carbono no solo. Pelo gráfico da figura 16, é possível avaliar que, apesar de tipos de vegetação diferentes, os perfis que atingiam o nível do lençol freático (amostra 52 e amostra 41) apresentaram picos de concentração em uma profundidade centímetros antes de atingir o nível do lençol freático.

FIGURA 16: VARIAÇÕES NOS PERFIS DE CO₂ DE ACORDO COM TEOR DE CaCO₃

Pode-se inferir que tal pico não é decorrente do tipo de cobertura vegetal, visto que diferentes tipos de vegetação apresentaram o mesmo comportamento. A diferença foi na magnitude do pico: enquanto observou-se um pico de 8.462 ppm de CO₂ na amostra 41 (duna), o pico na amostra 52, com cobertura vegetal de gramíneas, foi de 17.192 ppm de CO₂.

Concluiu-se, após a revisão bibliográfica e a análise do comportamento dos perfis discutida acima, que a vegetação é um fator determinante da distribuição vertical de CO₂ no solo. Verificou-se que a tendência de crescimento com a profundidade é compatível com a cobertura vegetal, com a atividade microbiana no solo e também com a respiração autotrófica, com as raízes das plantas liberando CO₂. Este comportamento em perfis que atingiram o nível do lençol freático, entretanto, não pode ser atribuído à cobertura vegetal existente no local. Admitiu-se então duas hipóteses para essa alteração tão

significativa: atividade microbiológica muito intensa naquela região ou o deslocamento do equilíbrio da equação favorecendo a dissolução do CO_2 no solo, por se tratar de uma área com altos teores de carbonato de cálcio. É improvável, contudo, que uma atividade microbiológica mais intensa pudesse resultar em um pico de 17.192 ppm de CO_2 no solo. Para avaliar a possibilidade de favorecimento da dissolução do dióxido de carbono no solo devido aos altos teores de CaCO_3 , entretanto, deveria-se analisar os teores deste no solo. Tais informações são descritas na tabela abaixo:

TABELA 2: PROPRIEDADES QUÍMICAS DAS AMOSTRAS

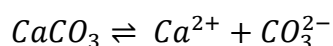
Ponto	$\text{CaCO}_3(\%)$	Carbon(%)	Nitrogen(%)	$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$
39	0.6143	5.7	0.39	5.7
40	5.675	0.08	0.01	8
41	4.969	0.62	0.05	7.39
42	3.157	2.68	0.25	7.18
43	2.85	1.84	0.17	7.26
45	3.624	0.93	0.08	7.52
46	2.608	1.89	0.17	7.45
47	3.534	0.89	0.07	7.47
48	1.271	5.19	0.42	6.75
49	0.1636	6.44	0.54	7.27
50	3.329	2.81	0.29	7.59
51	0.3374	3.27	0.31	6.51
52	1.619	3.88	0.25	6.99
53	0.3296	6.34	0.4	5.17
54	0.1214	1.47	0.09	5.89
55	0.1721	8.83	0.34	3.49
56	0.09833	7.9	0.33	3.5
57	0.1835	17.22	0.74	3.52
58	0.1844	8.65	0.31	3.53

FONTE: PRÓPRIA.

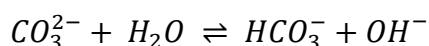
As análises termogravimétricas foram realizadas com a camada superficial do solo e mostraram, de fato, maiores teores de CaCO_3 para as

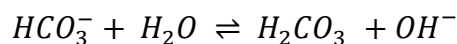
amostras dos pontos 41 (duna, que atingiu o nível do lençol freático com profundidade 30cm) e 52 (grama, que atingiu o nível do lençol freático com profundidade de 25cm). Outro ponto que atingiu o nível do lençol freático (em profundidade de 155cm) foi o ponto 58, uma floresta de pinus, entretanto este apresentou teor de CaCO_3 de apenas 0,184% - e também não apresentou pico de concentração de CO_2 , visto que as concentrações mantinham-se na faixa entre 11.000 ppm e 13.000 ppm de CO_2 no solo. O ponto 52, com grama sendo sua cobertura vegetal, manteve a mesma tendência de crescimento, mesmo ao se aproximar do nível do lençol freático.

As amostras 41 e 52, que mostraram teores de CaCO_3 de 4,969% e 1,619% respectivamente, tiveram também picos de concentração de CO_2 que não se pode atribuir às suas coberturas vegetais. Esse comportamento fortalece a segunda hipótese admitida: por se tratar de uma área carbonatada, a dissolução do dióxido de carbono é favorecida. Na equação abaixo, vemos que em áreas com maiores teores de carbonato de cálcio deslocarão o equilíbrio para a direita de acordo com o princípio de Le Châtelier, havendo a liberação de íons Ca^{2+} no local:

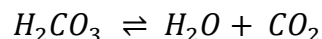


A maior concentração de carbonato (H_2CO_3) por sua vez acaba deslocando o equilíbrio da equação para a direita, provocando maior produção de bicarbonato HCO_3^- , que reage com a água formando ácido carbônico H_2CO_3 .





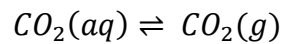
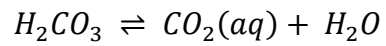
O ácido carbônico dissolve rapidamente em água (H_2O) e dióxido de carbono (CO_2).



O deslocamento do equilíbrio das reações acima explica, de fato, as maiores concentrações de CO_2 encontradas em áreas carbonatadas. O comportamento do sistema carbonato já havia sido relatado por Faure (2001), que traçou a curva da figura 4 relacionando os íons Ca^{2+} , redução nos valores de pH e aumento nas concentrações de CO_2 .

O deslocamento desse equilíbrio leva a concentrações maiores do íon Ca^{2+} e isso acaba resultando em valores de pH mais baixos, portanto aumenta a acidez no local. Apesar de ter sido possível observar maiores concentrações de CO_2 no solo em áreas com maiores teores de $CaCO_3$, o que está de acordo com o que demonstrou Faure (2001), o ideal seria avaliar o pH do solo exatamente na profundidade desejada. A metodologia do trabalho previu apenas medições de pH na camada superficial do solo e portanto não tem a informação exata da acidez na profundidade que resultou em picos de CO_2 no solo, entretanto é esperado que apresentem valores menores de pH.

Poderia se questionar também se a dissolução maior do CO_2 na água resultaria em maiores concentrações de CO_2 no solo, mas as equações já ilustradas mostram que o CO_2 dissolvido na água está também em equilíbrio com o CO_2 gasoso.



Outro fato a se destacar é que grandes quantidades de dióxido de carbono (CO_2) dissolvido na coluna de água acabam tornando o meio mais ácido, como já mencionado acima. Com o pH ácido, a tendência é que diminua a estabilidade da estrutura cristalina do carbonato de cálcio, favorecendo novamente a dissolução de íons cálcio (Ca^{2+} e carbonato (CO_3^{2-}) na água. Essa tendência deve ser considerada pela PWN Water Supply Company no processo de tratamento para diminuir a dureza da água, inclusive podendo afetar no custo do tratamento para neutralização do pH.

6. CONCLUSÃO

O conhecimento de perfis de concentrações de CO_2 no solo é essencial para a compreensão da produção de CO_2 no solo. O conhecimento sobre a produção de CO_2 no solo permite identificar com antecedência possíveis desequilíbrios a que a área esteja suscetível, já que sua resposta a alterações nas condições ambientais é muito mais rápida do que da vegetação.

A relação entre a vegetação e as concentrações de CO_2 foi observada na análise dos perfis. A comparação entre perfis nas dunas ou mesmo em perfis cuja cobertura vegetal era de gramíneas mostrou que as concentrações de CO_2 aumentam quando a vegetação é mais densa. Isso foi atribuído a raízes mais profundas e numerosas, que acabam por aumentar a respiração autotrófica e a atividade microbiana (devido à decomposição das raízes). Outro fato observado é que locais com a mesma cobertura vegetal apresentam perfis com formas similares. Isso ocorre porque em coberturas vegetais similares as taxas de respiração autotrófica, decomposição orgânica e atividade microbiana tendem a ser similares entre si, e o resultado disso são perfis igualmente similares. A contribuição da decomposição da matéria orgânica também foi identificada após a correlação entre os perfis e a descrição do local. Em pontos onde havia uma camada de húmus na superfície observou-se maiores concentrações de dióxido de carbono, comportamento que não se manteve após essa camada de húmus.

Desta forma, conclui-se que, onde não foi atingido o lençol freático, os maiores contribuintes para os perfis de CO_2 no solo foram a respiração autotrófica e a atividade microbiana, como descreveram Moreira e Siqueira

(2006). É importante destacar essa condição porque onde foi atingido o nível do lençol freático foi identificado um outro fator a ser considerado para a análise dos perfis. Este fator é o teor de CaCO_3 da área. Em áreas carbonatadas, os perfis apresentavam um comportamento coerente com o que foi descrito acima até se aproximar do nível do lençol freático. A partir desse momento, as concentrações de CO_2 eram altíssimas. Tais picos de concentrações de dióxido de carbono não poderiam ser atribuídas à decomposição orgânica, respiração autotrófica ou à atividade microbiana. A análise desses pontos concluiu que a dissolução do CO_2 foi favorecida por se tratar de uma área com altos teores de CaCO_3 . O deslocamento do equilíbrio de algumas reações explica, de fato, as maiores concentrações de CO_2 encontradas em áreas carbonatadas.

Outro tópico importante estudado foi a variação sazonal das concentrações de CO_2 no solo. A análise comparativa entre perfis do mesmo ponto, a primeira vez avaliado no inverno e posteriormente avaliado na primavera, mostra um comportamento distinto dos perfis. Durante a primavera, a atividade microbiana no solo e a respiração autotrófica são mais intensas. O comportamento do perfil, portanto, é resultado da alteração das condições ambientais do local. Atribuiu-se maior importância à atividade microbiana do solo para explicar tal diferença nos perfis, devido à maior atividade biológica durante o inverno. Após identificar e avaliar tais condições, é preciso ressaltar que o acompanhamento de perfis de CO_2 no solo pode ser um importante indicador, já que a resposta de microorganismos (e, portanto, da atividade microbiana e produção de CO_2 no solo) é muito mais rápida que a da vegetação aos impactos do aquecimento global.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Araujo, A. S. F., Leite, L. F. C, Santos, V. B., Carneiro, R. F. V. Soil Microbial Activity in Conventional and Organic Agricultural Systems. *Sustainability* 2009, 1, 268-276; doi:10.3390/su1020268

Andrews, J. A, Schlesinger, W. H. Soil co₂ dynamics, acidification, and chemical weathering in a temperate forest with experimental co₂ enrichment. *Global Biogeochemical Cycles*, 15(1):149–162, 2001.

Berg, A., Banwart, S. A. Carbon dioxide mediated dissolution of ca-feldspar: implications for silicate weathering. *Chemical Geology*, 163:25–42, 2000.

Berthelin, J. Microbial Weathering Processes in Natural Environments, volume 251 of NATO ASI, pages 33–59. Kluwer Academic, 1988.

Billings, S. A., Richter, D. D., Yarie, J. Soil carbon dioxide fluxes and profile concentrations in two boreal forests. *Canadian Journal of Forest Research*, 28 (12):1773–1783, 1998.

Brook, G.A., Folkoff, M.E., Box, E. G. A world model of soil carbon dioxide. *Earth Surface Processes and Landforms*, 8(1):79–88, 1983. URL <http://dx.doi.org/10.1002/esp.3290080108>.

Buol, S. W., Southard, R. J., Graham, R. C., McDaniel, P. A. Soil Genesis and Classification. Sixth Edition, 2011.

Danyagri, G., Dang, Q. L. Effects of elevated [CO₂] and soil temperature on photosynthetic responses of mountain maple (*Acer spicatum* L.) seedlings to light. *Environmental and Experimental Botany* 107: 64-70.

Fang, C., Moncrieff, J. B., Gholz, H. L., Clark, K. L. Soil co₂ efflux and its spatial variation in a florida slash pine plantation. *Plant and Soil*, 205:135–146, 1998.

Faure, G. Principles and applications of geochemistry. Second Edition, 2001.

Hamada, Y., Tanaka, T. Dynamics of carbon dioxide in soil profiles based on long-term field observation. *Hydrological Processes*, 15(10):1829–1845, 2001. URL <http://dx.doi.org/10.1002/hyp.242>.

IPCC website

https://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/spmsspm-projections-of.html

Acessado em 16/10/2016.

IPCC. Climate Change 2015: Synthesis Report. IPCC, 2015.

Embrapa website

<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/3311811/atividade-microbiana-indica-a-saude-dos-solos>
Acessado em 16/10/2016.

Karberg, N. J., Pregitzer, K. S., King, J. S., Friend, A. L., Wood, J. R. Soil carbon dioxide partial pressure and dissolved inorganic carbonate chemistry under elevated carbon dioxide and ozone. *Global Change Ecology*, 142:296–306, 2004.

Kinderen, M. Analysis of soil moisture chloride concentrations in the northwest of National Park Zuid-Kennemerland, the Netherlands. 2014.

Kurc, S. A., Small, E. E. Soil moisture variations and ecosystem-scale fluxes of water and carbon in semiarid grassland and shrubland. *Water Resources Research*, 43, 2007.

Kursar, T. A. Evaluation of soil respiration and soil CO₂ concentration in a lowland moist forest in Panama. *Plant and Soil*, 113:21–29, 1989.

Manahan, S. E. *Environmental Chemistry*. CRC Press, 2000.

Moreira, F. M. S., Siqueira, J. O. *Microbiologia e bioquímica do solo*. Editora UFLA, 2ª edição, 2006.

Robbins, C. W. Carbon dioxide partial pressure in lysimeter soils. *Agronomy Journal*, 78(1):151–158, 1988.

Schwendenmann, L., Veldkamp, E., Brenes, T., O'Brien, J.J, Mackensen, J. Spatial and temporal variation in soil CO₂ efflux in an old-growth neotropical rain forest, la selva, costa rica. *Biogeochemistry*, 64(1):111–128, 2003.

Silva, L. B. C. Efeitos do aquecimento e da elevada concentração atmosférica de CO₂ na dinâmica de carbono e nitrogênio do solo e de duas forrageiras tropicais (*Panicum maximum* e *Stylosanthes capitata*). Universidade de São Paulo, 2014.

Simunek, J., Suarez, D.L. Modeling of carbon dioxide transport and production in soil: 1. Model development. *Water Resources Research*, 29(2):487–497, 1993. URL <http://dx.doi.org/10.1029/92WR02225>.

Snoeyink, V. L., Jenkins, D. *Water chemistry*. 1st edition, 1980.

Stuijzand, P. J. *Hydrochemistry and Hydrology of the Coastal Dune Area of the Western Netherlands*. PhD dissertation, Vrije Universiteit, Amsterdam, 1993.

8. APÊNDICE

Table A.1: Field and laboratory measurements of sample points

Way point	39	40	41	42	43
Date	3/21/2014	3/21/2014	4/10/2014	4/10/2014	4/10/2014
Time	14:35	16:10	12:30	14:45	15:17
N	52.39753	52.41541	52.42591	52.4256	52.425608
E	4.59339	4.554548	4.55895	4.55943	4.559189
pH _{H2O}	5.7	8	7.39	7.18	7.26
pH _{KCl}	4.93	8.28	7.31	6.96	7.09
%C	5.7	0.08	0.62	2.68	1.84
%N	0.39	0.01	0.05	0.25	0.17
%CaCO ₃ (TGA)	0.614	5.675	4.969	3.157	2.850
C/N	14.6	8.0	12.4	10.7	10.8
θ [0-10 cm]	17.4	13.2	20.8	10.4	5.5
Soil T (8 cm)	9.3	11	12.8	11.9	12.7
CO ₂ air (2 m)	423	428	423	428	422
CO ₂ soil (5 cm)	474	416	475	548	534
HCO ₃ ⁻ [mm/l]	NaN	NaN	382	NaN	NaN
pH	5.70	8.00	7.39	7.18	7.26
EC (μ S/cm)	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
Depth [cm]	Oak	Bare	Wetland	Salix	Grass Grass
5	474	416	618	530	574
15	1166	467	5539	1074	1218
30	1389	454	8462	1461	1405
45	1650	565	NaN	1561	1540
60	1918	657	NaN	1661	1730
75	2104	705	NaN	1776	1848
90	2224	750	NaN	1808	1870
105	2382	809	NaN	1831	1950
120	2550	850	NaN	1849	2007
135	2676	903	NaN	1864	1991
150	2927	947	NaN	1923	1995
160	3064	1010	NaN	NaN	NaN

Table A.2: Field and laboratory measurements of sample points 45–49

Way point	45	46	47	48	49
Date	4/16/2014	4/16/2014	4/22/2014	4/22/2014	4/23/2014
Time	11:45	13:44	10:14	13:07	8:36
N	52.42845	52.42778	52.427167	52.427167	52.424733
E	4.561617	4.5607	4.5648	4.567967	4.568433
pH _{H₂O}	7.52	7.45	7.47	6.75	7.27
pH _{KCl}	7.3	7.13	7.47	6.7	6.84
%C	0.93	1.89	0.89	5.19	6.44
%N	0.08	0.17	0.07	0.42	0.54
%CaCO ₃ (TGA)	3.624	2.608	3.534	1.271	0.164
C/N	11.6	11.1	12.7	12.4	11.9
θ [0–10 cm]	5	8.74	5.3	6.5	49.9
Soil T (8 cm)	11.8	10	12.2	13.1	11.9
CO ₂ air (2 m)	401	408	423	430	448
CO ₂ soil (5 cm)	418	463	565	477	492
HCO ₃ ⁻ [mm/l]	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
pH	7.52	7.45	7.47	6.75	7.27
EC (μ S/cm)	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
Depth [cm]	Salix				Wetland Grass
5	422	493	476	464	584
15	795	1097	1469	1107	11846
30	956	1239	2020	1600	10213
45	1112	1466	2233	1617	NaN
60	1217	1641	2398	1650	NaN
75	1305	1792	2467	1870	NaN
90	1338	1841	2530	1978	NaN
105	1378	1910	2576	2030	NaN
120	1408	1973	2561	1436	NaN
135	1415	NaN	2541	NaN	NaN
150	1420	NaN	2523	NaN	NaN
160	NaN	NaN		NaN	NaN

Table A.3: Field and laboratory measurements of sample points 50–54

Way point	50	51	52	53	54
Date	4/23/2014	4/23/2014	4/29/2014	4/29/2014	4/29/2014
Time	9:39	10:45	14:40	15:45	16:15
N	52.425556	52.425556	52.43032	52.39753	52.39762
E	4.568611	4.565556	4.56471	4.59339	4.59097
pH _{H₂O}	7.59	6.51	6.99	5.17	5.89
pH _{KCl}	7.14	5.83	6.64	4.12	4.73
%C	2.81	3.27	3.88	6.34	1.47
%N	0.29	0.31	0.25	0.4	0.09
%CaCO ₃ (TGA)	3.329	0.337	1.619	0.330	0.121
C/N	9.7	10.5	15.5	15.9	16.3
θ [0–10 cm]	6.5	22	56	15.1	12
Soil T (8 cm)	11.6	13.2	15.4	13.2	12.7
CO ₂ air (2 m)	417	428	398	407	412
CO ₂ soil (5 cm)	563	482	NaN	NaN	NaN
HCO ₃ ⁻ [mm/l]	NaN	NaN	436.15	NaN	NaN
pH	7.59	6.51	6.99	5.17	5.89
EC (μ S/cm)	NaN	NaN	773	NaN	NaN
Depth [cm]	Grass	grass	Grass	Forest	Forest
5	665	597	513	825	573
15	1271	2683	17119	2855	2578
30	1663	3404	NaN	3112	2285
45	1974	5452	NaN	3301	2492
60	2178	6508	NaN	3626	2741
75	2387	NaN	NaN	3790	2863
90	2489	NaN	NaN	3980	2989
105	2501	NaN	NaN	4114	3100
120	2694	NaN	NaN	4521	3240
135	2580	NaN	NaN	4564	3057
150	NaN	NaN	NaN	4705	2677
160	NaN	NaN	NaN	4735	2793

Table A.4: Field and laboratory measurements of sample points 55–58

Way point	55	56	57	58
Date	5/5/2014	5/6/2014	5/7/2014	5/10/2014
Time	18:35	18:35	18:20	12:30
N	52.33504	52.33522	52.33481	52.32275
E	7.02996	7.03008	7.03016	7.03116
pH _{H₂O}	3.49	3.5	3.52	3.53
pH _{KCl}	2.45	2.38	2.51	2.41
%C	8.83	7.9	17.22	8.65
%N	0.34	0.33	0.74	0.31
%CaCO ₃ (TGA)	0.172	0.098	0.184	0.184
C/N	26.0	23.9	23.3	27.9
θ [0–10 cm]	14.3	27.6	19.4	34.9
Soil T (8 cm)	11.1	10	10.2	10.3
CO ₂ air (2 m)	395	402	411	409
CO ₂ soil (5 cm)	NaN	NaN	NaN	NaN
HCO ₃ ⁻ [mm/l]	NaN	NaN	NaN	0.5
pH	3.49	3.50	3.52	3.53
EC (μ S/cm)	NaN	NaN	NaN	59
Depth [cm]	Pine/oak forest	Pine forest	Pine forest	Pine/beech forest
5	996	807	1081	909
15	2975	2259	2146	4050
30	4207	7968	2660	11371
45	5183	6404	1918	11286
60	5234	738	1773	11847
75	5277	607	1394	13067
90	5277	NaN	1033	12415
105	5800	NaN	732	11014
120	1877	NaN	617	11606
135	NaN	NaN	NaN	12789
150	NaN	NaN	NaN	11241
160	NaN	NaN	NaN	NaN



Figure B.1: Sample point 39



Figure B.2: Sample point 40



Figure B.3: Sample point 41



Figure B.4: Sample point 45



Figure B.5: Sample point 46



Figure B.6: Sample point 47



Figure B.7: Sample point 48



Figure B.8: Sample point 49



Figure B.9: Sample point 50



Figure B.10: Sample point 51

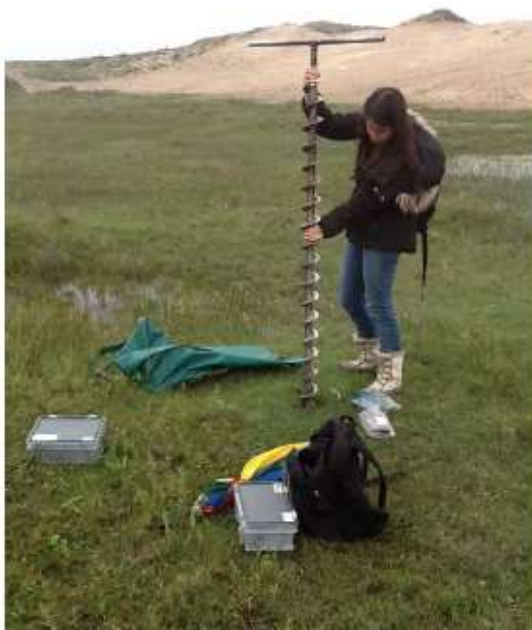


Figure B.11: Sample point 52



Figure B.12: Sample point 53