

DISTRIBUIÇÃO DE POTÁSSIO, MAGNÉSIO E OUTROS METAIS EM MINERAIS DE SEDIMENTOS DO GRUPO BARREIRAS NO MUNICÍPIO DE ARACRUZ, ESTADO DO ESPÍRITO SANTO⁽¹⁾

**V. F. MELO⁽²⁾, C. E. G. R. SCHAEFER⁽³⁾, R. F. NOVAIS⁽³⁾,
B. SINGH⁽⁴⁾ & M. P. F. FONTES⁽³⁾**

RESUMO

Os sedimentos do Grupo Barreiras são muito pobres em minerais primários fontes de nutrientes. Para estudar a distribuição de K, Mg e outros metais em minerais das frações argila, silte e areia, coletaram-se 11 amostras nas profundidades de 0,7; 1,4; 2,1; 2,8; 3,5; 4,2; 4,9; 5,6; 7,7; 10,5 e 14,0 m, em um pacote de sedimentos do Grupo Barreiras, no município de Aracruz (ES) (19°49'13"S 40°16'24"O). Os teores totais de K, Mg, Ca, Al, Fe, Ti, Mn, Cu, Zn, Ni, Pb, Cr, Sr e Ga na terra fina seca em estufa e nas frações argila, silte e areia foram determinados por espectrometria de emissão por plasma, após digestão completa da amostra com ácido fluorídrico concentrado. Para avaliar a contribuição de cada espécie mineral nos teores totais de K e de Mg, amostras da fração argila foram submetidas a extrações seqüenciais e seletivas de minerais. Em virtude da presença de camadas enriquecidas com concreções ferruginosas (principalmente do tamanho silte), ao longo do pacote de sedimentos, obtiveram-se os maiores teores totais de Fe₂O₃, nas profundidades de 2,1; 4,2 e 7,7 m. Os sedimentos do Grupo Barreiras apresentaram limitada reserva de nutrientes, com baixos teores totais de K, Mg e Ca. Verificou-se aumento nos teores de K na fração argila com a profundidade, atingindo 618,2 mg kg⁻¹ a 14 m. Na fração areia, os teores de K e de Mg foram maiores nas amostras com maior impureza de quartzo. A reserva em K e Mg na fração argila foi associada com a presença de mica e caulinita. A contribuição dos óxidos de Fe e de Al, dos aluminossilicatos de baixa cristalinidade e dos óxidos de Fe mais cristalinos, nos teores totais de K e de Mg, foi inexpressiva. As frações argila e silte foram as principais fontes de metais pesados nas amostras estudadas.

Termos de indexação: extração seqüencial, reserva de potássio, reserva de magnésio, metais pesados.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Doutorado do primeiro autor. Recebido para publicação em outubro de 2000 e aprovado em maio de 2001.

⁽²⁾ Professor do Departamento de Solos, Universidade Federal do Paraná – UFPR. Rua dos Funcionários, 1540, Juvevê, CEP 80035-050 Curitiba (PR).

⁽³⁾ Professor do Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa – UFV. CEP 36571-000 Viçosa (MG). Bolsista CNPq.

⁽⁴⁾ Department of Agricultural Chemistry and Soil Science. The University of Sydney. N.S.W. 2006 Austrália.

SUMMARY: *DISTRIBUTION OF POTASSIUM, MAGNESIUM AND OTHER METALS IN MINERALS OF BARREIRAS GROUP SEDIMENTS IN THE REGION OF ARACRUZ, ESPÍRITO SANTO STATE, BRAZIL*

Barreiras Group sediments (Coastal Tablelands) are very poor in primary mineral containing nutrients. To study the distribution of K, Mg and other metals in minerals of clay, silt and sand fractions, 11 samples were collected at depths of 0.7; 1.4; 2.1; 2.8; 3.5; 4.2; 4.9; 5.6; 7.7; 10.5 and 14 m, in an exposed sedimentary sequence of the Barreiras Group, in Aracruz (19°49'13"S 40°16'24"W), Espírito Santo, Brazil. The total contents of K, Mg, Ca, Al, Fe, Ti, Mn, Cu, Zn, Ni, Pb, Cr, Sr, and Ga of the bulk sample and of the clay, silt and sand fractions were determined by ICP, after a HF extraction. To estimate the contribution of the mineral species to the total contents of K and Mg, the clay fraction was submitted to sequential and selective mineral extractions. The variation of the total Fe₂O₃ with depth in the sediment revealed the presence of three plinthic layers, at 2.1, 4.2 and 7.7 m depth, mainly, in the silt size. Total contents of K, Mg and Ca in the Barreiras Group sediments were very low, indicating a low reserve of these nutrients. Only for K, the total nutrient content increased with depth in the clay fraction, reaching 618.2 mg kg⁻¹ at 14 m. The contents of K and Mg in the sand fraction were greater where larger quartz impurity occurred (2.1; 4.2 and 7.7 m). The K and Mg reserve in the clay fraction is mainly associated with mica and kaolinite. On the other hand, the contribution of Fe and Al oxides, aluminosilicate amorphous and crystalline Fe oxides was negligible. Clay and silt fractions showed the largest total contents of heavy metals.

Index Terms: sequential extraction, potassium reserve, magnesium reserve, heavy metals.

INTRODUÇÃO

Os depósitos de sedimentos do Grupo Barreiras ocupam a faixa litorânea e parte da sublitorânea de quase toda a Costa Oriental e Setentrional do Brasil, desde o Rio de Janeiro, estendendo-se para norte, até à Bacia Amazônica (Mabesoone et al., 1972; Bigarella, 1975). Esses sedimentos são de origem fluvial e sua fonte é atribuída ao desmonte de grandes áreas continentais soerguidas (Petri & Fúlfaro, 1983). A sedimentação ocorreu no Terciário, prolongando-se até o Quaternário. No estado do Espírito Santo, os Sedimentos do Terciário formam os Tabuleiros Costeiros, distribuídos ao longo do litoral, em discordância sobre as rochas do Pré-Cambriano Indiviso ou sobre intrusivas ácidas.

A carência acentuada de nutrientes nos solos dos tabuleiros deve-se ao fato de as áreas fontes dos sedimentos já estarem bastante intemperizadas na ocasião do transporte e deposição nos Tabuleiros Costeiros (Corrêa, 1984). Como resultado, tem-se um material cujas frações areia e silte são constituídas basicamente de quartzo, com apenas traços de mica (EMBRAPA, 1996; Melo 1998; Duarte et al., 2000). A caulinita é o principal mineral da fração argila dos sedimentos, podendo atingir teores acima de 950 g kg⁻¹ em profundidade (Melo et al., 2002a). Outros minerais, tais como: goethita, hematita, anatásio, quartzo e vermiculita com Al-hidrôxi

entrecamadas, têm sido encontrados nessa fração coloidal (EMBRAPA, 1996). São, portanto, sedimentos estáveis e resistentes ao intemperismo, com pouca reserva de nutrientes (EMBRAPA, 1978; Mattos, 1979).

Contudo, a presença de minerais micáceos na fração argila, além da caulinita, mesmo em pequena quantidade, poderia representar importante reserva de K e de Mg. Melo et al. (2002a), trabalhando com sedimentos do Grupo Barreiras, em diferentes profundidades, encontrou teores de mica nas frações silte e argila inferiores a 5 g kg⁻¹. Ribeiro (1998) e Duarte et al. (2000) também relataram a presença de traços de mica na fração argila de solos desenvolvidos de sedimentos do Grupo Barreiras.

O objetivo deste trabalho foi estudar a distribuição de K, Mg e outros metais em minerais das frações argila, silte e areia no solo e no sedimento do Grupo Barreiras, no município de Aracruz (ES).

MATERIAL E MÉTODOS

Amostragem do solo e do sedimento

As amostras foram coletadas de acordo com a profundidade, em sedimentos do Grupo Barreiras, às margens de um canal adutor de águas, no

município de Aracruz (ES) (19°49'13"S 40°16'24"O). A amostragem foi feita em um único perfil, nas seguintes profundidades (valores após a correção da declividade, 45°, do talude do canal): 0,7; 1,4; 2,1; 2,8; 3,5; 4,2; 4,9; 5,6; 7,7; 10,5 e 14 m. O solo do local de amostragem foi classificado como Argissolo Amarelo (EMBRAPA, 1999), apresentando a seguinte distribuição e profundidade dos horizontes: A (0-16 cm), AB (16-25 cm), Bt (25-125 cm), BC (125-167 cm) e C (1,67-14,0 m⁺). As duas primeiras amostras, 0,7 e 1,4 m, foram tomadas nos horizontes Bt e BC, respectivamente, e as demais no horizonte C, encontrando-se o ponto mais profundo cerca de 5 m acima do leito d'água. Durante a amostragem do horizonte C, procurou-se separar as camadas de sedimentos com características distintas, tais como: cor, presença de concreções de Fe e textura. O recente corte do talude do canal, por ocasião da amostragem, limita a ação dos fatores externos sobre os minerais. Na amostragem, cerca de 50 cm da parte superficial, em cada ponto, foi descartada.

Remoção de matéria orgânica, separação das frações para análises químicas e mineralógicas e análise textural

As amostras do solo e do sedimento foram tratadas com hipoclorito de sódio para remoção de matéria orgânica e com NaOH 0,2 mol L⁻¹ para dispersão das partículas (Jackson, 1979). Nas amostras coletadas em profundidades maiores que 4,9 m, tanto na análise textural (EMBRAPA, 1979), como na separação das frações para análises químicas e mineralógicas, foi adicionada solução de hexametáfosfato de sódio (5% p/v), para viabilizar a dispersão. A fração areia foi retida em peneira de 0,05 mm e as frações argila e silte foram separadas por sedimentação, com base na lei de Stokes (Gee & Bauder, 1986). Para garantir a separação das frações, o silte foi submetido à dispersão ultra-sônica por 10 min. O material resultante foi recolocado em recipiente próprio para limpeza do silte por mais alguns dias, até que a suspensão sobrenadante ficasse totalmente clara, mantendo-se o pH da suspensão em 10, pela utilização de Na₂CO₃ (1 g/10 L de água desionizada).

Análises químicas

Teores totais de elementos - Para determinar os teores totais de elementos na terra fina e nas frações areia, silte e argila, utilizou-se o método da digestão com HF concentrado (Lim & Jackson, 1986, modificado por Melo et al., 2002ab), após secagem das amostras em estufa a 105°C, por 12 h. Os teores de Mg, Ca, Al, Fe, Ti, Mn, Cu, Zn, Ni, Pb, Cr, Sr e Ga foram determinados em espectrômetro de emissão por plasma Perkins Optima 3000. Os teores de K foram determinados isoladamente em espectrofotômetro de emissão de chama. Os teores de Co e Cd não foram determinados por problemas analíticos.

Extração sequencial e seletiva dos minerais - Para avaliar a contribuição de cada espécie mineral nos teores totais de K e Mg da fração argila, utilizou-se o seguinte esquema de extrações seletivas e sequenciais (Melo et al., 2002ab): Argila saturada com Na (12 g) → Oxalato de Amônio (OA) 0,2 mol L⁻¹ pH 3,0 (McKeague, 1978) (extração de alumínio e óxidos de ferro de baixa cristalinidade) → Ditionito-Citrato-Bicarbonato (DCB) (Mehra & Jackson, 1960) (extração de óxidos de ferro mais cristalinos) → NaOH 0,5 mol L⁻¹ fervente (Jackson et al., 1986, modificado por Melo et al., 2002ab) (extração de alumina, sílica e aluminossilicato de baixa cristalinidade) → NaOH 5 mol L⁻¹ (Norrish & Taylor, 1961) (extração de caulinita) → NaHSO₄(cristais) (Jackson et al., 1986, com adaptações propostas por Melo et al., 2002ab) (extração de mica e demais minerais do tipo 2:1) → digestão total com HF concentrado (Lim & Jackson, 1986) (extração de minerais resistentes, como feldspato e quartzo). Após cada extração, os teores de K, Mg, Al, Fe e Si foram determinados como descrito anteriormente.

Detalhes sobre os métodos utilizados e as modificações e adaptações propostas para as extrações sequenciais dos minerais da fração argila podem ser obtidos em Melo et al. (2002ab).

Foram feitas análises de correlações simples (Pearson) entre os teores totais dos elementos nas frações areia, silte e argila e entre os teores obtidos nas extrações sequenciais na fração argila, utilizando o programa estatístico SAEG, desenvolvido na Universidade Federal de Viçosa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Características morfológicas

Observou-se grande variação de cor entre os horizontes do solo (Quadro 1). Os horizontes B e BC apresentaram matiz 10YR e o horizonte C coloração mais avermelhada, com matiz 5YR entre as profundidades de 2,1 e 4,9 m. Em razão da maior proximidade do lençol freático, a partir de 5,6 m, as condições de maior umidade favoreceram a redução e segregação do Fe, condicionando uma coloração variegada dos sedimentos. Na maior profundidade, a matriz do sedimento apresentou coloração totalmente branca pela presença quase que exclusiva de caulinita (cor neutra, N 8/), com pontos rosados (2,5YR 8/4).

Teores totais de elementos

Os sedimentos do Grupo Barreiras apresentaram limitada reserva de nutrientes, com baixos teores totais de K, Mg e Ca (Quadro 2). Verificou-se aumento apenas nos teores totais de K na terra fina seca em estufa (TFSE) e na fração argila com a

Quadro 1. Características morfológicas e análise textural do pacote de sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz (ES)

Horizonte	Profundidade	Cor seco (Munsell)	Concreção ⁽¹⁾	Fração ⁽²⁾				
				Argila	Silte	AF	AG	AT
	m			g kg ⁻¹				
Bt	0,7	10YR 7/4		463	52	133	352	485
BC	1,4	10YR 8/4		548	66	107	279	386
C1	2,1	5YR 7/4	Concreções de Fe	572	58	91	279	370
C2	2,8	5YR 7/8	Concreções de Fe	551	61	90	298	388
C3	3,5	5YR 7/6		494	21	96	390	486
C4	4,2	5YR7/6	Concreções de Fe	547	33	111	309	420
C5	4,9	5YR 8/4	Concreções de Fe	542	39	129	290	419
C6	5,6	Variegada 2,5YR 8/4 e 7,5YR 8/1		574	7	109	310	419
C7	7,7	5YR 8/4	Concreções de Fe	266	23	91	620	711
C8	10,5	Variegada 2,5YR 8/4 e 7,5YR 8/1	Concreções de Fe	527	14	86	373	459
C9	14,0	Variegada 2,5YR 8/4 e N 8/		669	4	58	269	327

⁽¹⁾ Descrição morfológica segundo Lemos & Santos (1996). Amostras 3, 6 e 9: concreções de Fe muito freqüente grande dura irregular vermelho-escuro a lilás. Amostras 4, 7 e 10: concreções de Fe freqüente grande dura irregular vermelho-escuro a lilás. ⁽²⁾AF – areia fina, AG – areia grossa e AT – areia total.

profundidade de amostragem, atingindo 427,1 e 618,2 g kg⁻¹ a 14 m, respectivamente. De maneira geral, a fração silte apresentou os maiores teores totais de K, Ca e Mg. Contudo, considerando a proporção das frações (Quadro 1), verificou-se que a fração argila foi a mais importante reserva de nutrientes do solo e do sedimento. Por outro lado, os baixos teores totais de nutrientes na fração areia refletiram a pobreza dos sedimentos do Grupo Barreiras em minerais primários facilmente intemperizáveis.

As correlações significativas entre os teores totais de K e de Mg nas frações argila, silte e areia ($r = 0,69^*$, $0,88^{***}$ e $0,80^{**}$, respectivamente) foram atribuídas à presença de partículas de biotita nestas frações, fato confirmado por Melo et al. (2002a). Os teores de K na fração argila foram menores nas camadas de acúmulo de Fe e de Mn ($r = -0,72^*$ e $-0,90^{***}$, respectivamente). Por outro lado, na fração areia, a correlação entre K e Fe e a entre Mg e Fe foram positivas e significativas ($r = 0,88^{***}$ e $0,84^{***}$, respectivamente), ou seja, os teores de K e de Mg aumentaram nas camadas de maior impureza do quartzo (maior presença de outros minerais). Da mesma forma, verificou-se alta correlação entre Al e K e entre Al e Mg ($r = 0,98^{***}$ e $0,81^{**}$, respectivamente). Até à profundidade de 14 m, observou-se a formação de três camadas enriquecidas com concreções de Fe visualizadas em campo e em laboratório por observações visuais e por meio de lupa da fração areia, compreendendo as amostras coletadas nas profundidades de 2,1 e 2,8; 4,2 e 4,9 e 7,7 e 10,5 m (Quadro 1). Contudo, a concentração máxima de concreções foi observada nas profundidades de 2,1, 4,2 e 7,7 m. As concreções apresentaram

diâmetro superior a 1 cm e cor vermelho-escuro a lilás com fino recobrimento amarelo. Concreções com feições semelhantes em solos desenvolvidos de sedimentos do Grupo Barreiras foram descritas por Amador (1982) e Duarte et al. (2000).

As variações nos teores totais de Fe₂O₃ na TFSE e nas frações argila, silte e areia com a profundidade (Quadro 3) confirmaram a presença de camadas enriquecidas em Fe, com maiores teores nas profundidades de 2,1; 4,2 e 7,7 m. Para as três camadas de acúmulo de Fe, verificou-se o predomínio de concreções do tamanho silte, onde esta fração apresentou os maiores teores totais de Fe₂O₃ para as profundidades de 2,1, 4,2 e 7,7 m (138,0; 221,7 e 257,4 g kg⁻¹ de Fe₂O₃, respectivamente).

A presença de Ti nas frações argila, silte e areia (Quadro 3) foi atribuída, principalmente, à dissolução de óxidos de Ti (anatásio e rutilo). Os teores totais de Zn foram expressivamente superiores aos de Cu. Para as frações silte e areia, os coeficientes de correlação entre os teores totais de Fe e outros microelementos foram significativos: fração silte - Fe/Zn = $0,72^*$, Fe/Cu = $0,77^{**}$, Fe/Cr = $0,76^{**}$, Fe/Ga = $0,77^{**}$ e Fe/Pb = $0,66^*$, e fração areia - Fe/Cr = $0,98^{***}$, Fe/Ga = $0,90^{***}$, Fe/Pb = $0,65^*$ e Fe/Sr = $0,96^{***}$.

Vários trabalhos têm demonstrado a presença de microelementos na estrutura dos óxidos de ferro, por meio de substituição isomórfica (Resende, 1976; Schellman, 1983; Singh & Gilkes, 1992b; Melo et al., 2001a). As frações argila e silte apresentaram os maiores teores totais de metais pesados (Quadro 4). Na fração areia, verificou-se aumento nos teores totais de metais pesados nas camadas de sedimentos enriquecidas com concreções de Fe (2,1; 4,2 e 7,7 m).

Quadro 2. Teores totais de K, Mg e Ca na terra fina seca em estufa (TFSE) e nas frações argila, silte e areia

Profundidade	TFSE			Argila			Silte			Areia		
	K	Mg	Ca	K	Mg	Ca	K	Mg	Ca	K	Mg	Ca
m	mg kg ⁻¹											
0,7	151,9	148,5	107,1	301,9	188,6	88,4	190,7	260,9	549,6	10,0	36,2	36,3
1,4	156,6	163,2	52,9	267,4	150,6	120,0	158,5	250,2	401,2	12,5	47,5	56,8
2,1	187,7	113,6	50,0	246,8	149,4	76,9	307,4	335,5	348,7	119,1	78,6	82,6
2,8	165,1	119,3	29,5	260,0	149,7	146,5	332,8	330,5	365,9	15,0	48,0	29,9
3,5	148,1	113,0	37,9	300,3	141,1	95,6	441,2	417,8	336,7	11,2	28,9	19,0
4,2	219,1	115,4	48,8	349,8	150,6	89,7	403,5	359,6	523,4	25,0	53,6	41,5
4,9	215,0	138,8	28,1	388,3	158,0	148,1	528,5	383,2	168,5	21,6	69,9	43,8
5,6	249,5	138,8	27,4	488,8	182,1	131,8	455,4	460,4	459,0	15,0	71,2	37,2
7,7	128,2	142,8	44,8	440,4	224,3	102,1	472,3	387,1	231,0	17,9	119,0	51,1
10,5	193,4	113,8	43,6	414,6	197,0	84,3	169,9	328,6	191,4	16,7	36,8	40,8
14,0	427,1	141,5	47,0	618,2	201,2	106,0	358,7	358,8	231,0	12,8	37,5	26,2

Quadro 3. Teores totais de Fe₂O₃, TiO₂, Mn, Zn e Cu na terra fina seca em estufa (TFSE) e nas frações argila, silte e areia

Profundidade	TFSE					Argila				
	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Mn	Zn	Cu	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Mn	Zn	Cu
m	g kg ⁻¹					mg kg ⁻¹				
0,7	32,7	15,8	67,4	109,1	2,5	53,8	24,3	62,2	55,1	19,1
1,4	38,4	17,7	62,4	54,1	5,8	53,2	22,7	54,5	99,8	23,3
2,1	62,1	21,4	64,7	76,1	6,0	53,0	22,7	50,9	102,9	11,3
2,8	34,5	18,5	60,8	38,6	2,2	45,7	24,9	47,2	73,0	13,3
3,5	23,4	19,1	54,6	105,6	2,7	37,5	30,4	42,3	67,9	21,3
4,2	54,5	20,4	62,3	69,3	4,3	44,4	27,3	34,2	59,7	16,9
4,9	43,0	25,5	101,7	106,4	3,7	39,1	28,3	29,6	70,7	19,2
5,6	22,3	24,4	90,8	50,4	5,1	27,6	23,8	19,5	82,7	20,9
7,7	42,8	25,3	181,2	82,8	5,2	47,4	21,8	23,9	71,1	38,8
10,5	37,7	15,6	45,1	37,7	7,2	45,0	21,6	16,7	112,5	17,0
14,0	24,8	14,7	22,4	76,1	7,2	32,4	17,3	8,0	60,7	14,5
	Silte					Areia				
0,7	22,9	27,3	177,4	47,4	14,3	10,8	3,3	33,9	4,5	2,4
1,4	27,7	25,1	150,2	80,9	7,6	9,5	4,9	41,7	4,9	1,6
2,1	138,0	29,5	154,9	96,5	10,1	60,6	8,2	65,8	13,4	2,9
2,8	101,7	43,1	227,9	108,4	15,9	9,5	6,7	62,8	35,1	2,7
3,5	72,5	59,9	345,8	95,0	22,5	3,5	3,6	28,4	5,3	3,0
4,2	221,7	47,5	318,9	130,5	21,5	33,1	7,5	59,9	4,4	1,2
4,9	194,9	66,3	457,5	141,4	30,5	23,7	12,6	116,2	7,4	3,9
5,6	82,3	79,4	577,8	142,0	23,8	9,6	12,7	119,0	2,6	4,4
7,7	257,4	48,5	391,8	114,8	65,2	27,9	20,4	211,9	8,0	3,5
10,5	236,4	61,3	378,0	145,7	45,5	12,7	4,8	37,3	6,6	3,5
14,0	79,6	61,4	166,4	66,0	17,5	4,3	5,8	42,7	6,8	3,9

Liberção de K e de Mg nas extrações sequenciais da fração argila

Os teores de K e de Mg extraídos pelo oxalato de amônio (OA) das amostras coletadas até à profundidade de 4,2 m foram similares, apresentando

menores valores, em relação às maiores profundidades (Quadro 5). Por outro lado, os teores de Mg não apresentaram grandes variações ao longo dos sedimentos (Quadro 6). Melo et al. (2002b), estudando solos desenvolvidos de sedimentos do Grupo

Quadro 4. Teores totais de Ni, Pb, Cr, Sr e Ga na terra fina seca em estufa (TFSE) no sedimento e nas frações argila, silte e areia

Profundidade	TFSE					Argila				
	Ni	Pb	Cr	Sr	Ga	Ni	Pb	Cr	Sr	Ga
m	mg kg ⁻¹									
0,7	11,4	5,3	49,6	11,1	17,7	23,9	13,8	78,2	21,3	43,3
1,4	11,9	22,3	62,6	13,1	24,8	21,7	22,2	79,5	20,7	46,1
2,1	11,2	19,9	80,1	14,7	22,4	19,2	25,1	81,4	21,3	44,4
2,8	11,0	22,3	64,3	17,4	26,7	24,8	42,7	85,4	28,6	45,2
3,5	13,1	31,8	65,2	19,9	31,0	24,2	67,0	104,6	37,6	59,8
4,2	14,2	34,7	85,4	21,6	29,9	29,5	60,4	98,6	36,2	58,0
4,9	12,5	39,9	75,5	24,2	30,7	28,8	56,5	101,3	40,3	51,8
5,6	13,4	38,4	63,4	22,0	24,7	31,4	58,3	93,9	34,4	55,1
7,7	5,3	40,6	47,3	45,0	11,8	30,3	115,3	89,3	37,2	51,7
10,5	12,7	46,0	60,2	22,8	19,8	21,2	83,9	103,7	40,7	45,8
14,0	12,6	49,0	63,7	32,7	22,1	19,8	65,7	86,7	46,6	37,8
	Silte					Areia				
0,7	0,7	8,3	32,7	11,8	0,0	2,0	0,0	12,7	0,6	1,0
1,4	7,6	8,3	43,5	12,6	8,6	3,3	9,3	13,7	0,8	0,0
2,1	10,3	45,4	101,2	26,0	31,8	3,8	13,9	48,9	4,2	7,7
2,8	19,2	48,2	139,9	44,1	53,1	0,4	9,1	13,1	1,0	1,6
3,5	16,7	44,1	131,2	50,9	44,6	0,0	0,0	5,8	0,8	0,0
4,2	10,7	48,5	176,4	42,1	68,2	2,4	11,3	30,5	2,3	4,4
4,9	13,6	42,7	162,0	45,6	69,9	3,9	8,4	23,8	2,0	2,0
5,6	9,4	50,8	117,0	46,0	42,0	2,2	11,6	12,5	1,5	2,2
7,7	13,1	62,0	148,6	27,7	50,6	2,3	15,9	19,4	1,9	0,8
10,5	10,4	54,8	125,0	30,6	52,7	2,1	4,0	8,8	1,6	0,0
14,0	9,1	58,3	107,1	48,4	24,3	3,5	2,2	5,7	1,0	0,0

Barreiras e outros materiais, concluíram que a liberação de K pelo OA era devida à extração de minerais aluminos-silicatados de baixa cristalinidade (r entre Al e K = 0,80**). Já a liberação de Mg, de acordo com os mesmos autores, foi atribuída à extração de camada octaédrica de baixa cristalinidade que continha Fe e Mg ou à presença de Mg na estrutura dos óxidos de ferro de baixa cristalinidade, onde o Mg substitui isomorficamente o Fe (r entre Fe e Mg = 0,88**).

Contudo, no presente estudo, não foram verificadas essas associações. As correlações entre Al e K e entre Fe e Mg foram baixas e não-significativas ($r = 0,10$ e $0,36$, respectivamente). Outra possibilidade é a dissolução de pequenas partículas de biotita, liberando K e Mg (Jackson et al., 1986). Os teores de K e de Mg extraídos pelo ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) foram inferiores aos obtidos pelo OA, mostrando que a associação de formas estruturais destes nutrientes com os óxidos de ferro cristalinos foi muito reduzida.

Na extração com NaOH 5 mol L⁻¹, os teores de K e de Mg variaram de 122,7 a 227,8 mg kg⁻¹ a 111,3 a 229,3 mg kg⁻¹, respectivamente (Quadros 5 e 6). A presença de K e de Mg na caulinita foi atribuída à ocorrência de camadas residuais de mica

preservadas no interior da estrutura do mineral (Lee et al., 1975; Lim et al., 1980; Singh & Gilkes, 1992a). Segundo Melo et al. (2001b), as menores partículas de caulinita na fração argila apresentaram menor grau de cristalinidade e temperatura de desidroxilação e maiores teores de K e de Mg.

Os teores de K na fração argila, extraídos com NaHSO₄, aumentaram com a profundidade de amostragem e foram, de maneira geral, muito superiores aos de Mg (Quadros 5 e 6). Pequena quantidade de feldspato já seria suficiente para fornecer o K obtido com a extração com HF, considerando uma concentração média de 140 g kg⁻¹ de K nos feldspatos potássicos (Jackson, 1979). Melo et al. (2002ab), estudando solos altamente intemperizados de diferentes regiões do Brasil, por meio de microscopia eletrônica de transmissão e de varredura e microsonda de dispersão de raios-X, identificaram e analisaram quimicamente partículas de feldspato presentes nas frações argila e silte de várias classes de Latossolos. Outra possibilidade é a extração pelo HF de partículas de biotita que resistiram ao tratamento com NaHSO₄, liberando K e Mg.

A contribuição dos minerais extraídos nos diferentes tratamentos sequenciais nos teores totais de K e de Mg (números entre parênteses nos

Quadro 5. Teores de K total e obtidos nas extrações sequenciais na fração argila⁽¹⁾

Profundidade	K-total	AO	DCB	NaOH 0,5	NaOH 5	NaHSO ₄	HF
m	mg kg ⁻¹						
0,7	301,9	9,7 (33)	4,7 (16)	21,8 (67)	195,6 (538)	2.116,2 (320)	722,6 (27)
1,4	267,4	12,7 (47)	3,6 (13)	19,9 (67)	200,0 (580)	1.856,1 (262)	926,4 (31)
2,1	246,8	11,3 (46)	3,6 (14)	26,1 (96)	163,6 (524)	2.094,9 (278)	1.214,5 (43)
2,8	260,0	11,4 (44)	3,3 (12)	18,4 (65)	127,5 (387)	3.051,8 (450)	1.435,6 (42)
3,5	300,3	14,0 (47)	0,6 (02)	17,0 (54)	122,7 (334)	3.215,1 (513)	1.424,1 (51)
4,2	349,8	13,9 (40)	1,6 (05)	15,0 (40)	151,6 (349)	4.301,5 (510)	2.001,6 (57)
4,9	388,3	19,1 (49)	6,1 (16)	12,3 (30)	139,3 (302)	5.121,7 (562)	1.609,0 (41)
5,6	488,8	38,3 (78)	4,1 (8)	16,4 (33)	182,2 (319)	6.329,2 (533)	1.426,0 (29)
7,7	440,4	39,0 (89)	4,1 (9)	15,0 (32)	188,7 (368)	5.974,3 (471)	1.396,8 (31)
10,5	414,6	24,3 (59)	3,2 (8)	10,3 (24)	181,9 (375)	5.542,5 (512)	1.080,4 (23)
14,0	618,2	21,8 (35)	1,2 (2)	11,0 (18)	227,8 (324)	5.702,0 (571)	1.568,4 (51)

⁽¹⁾ Os valores entre parênteses indicam a contribuição (g kg⁻¹) dos minerais extraídos nos tratamentos sequenciais em relação ao K total da fração argila. Extrações sequenciais: oxalato de amônio (OA), ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), NaOH 0,5 mol L⁻¹, NaOH 5 mol L⁻¹, NaHSO₄ e HF.

Quadro 6. Teores de Mg total e obtidos nas extrações sequenciais na fração argila⁽¹⁾

Profundidade	Mg-total	OA	DCB	NaOH 0,5	NaOH 5	NaHSO ₄	HF
m	mg kg ⁻¹						
0,7	188,6	11,9 (50)	3,8 (15)	0,3 (1)	200,3 (682)	1.283,1 (193)	1.552,4 (59)
1,4	150,6	17,2 (101)	3,9 (22)	0,3 (1)	128,1 (584)	958,7 (203)	1.737,6 (88)
2,1	149,4	22,0 (139)	4,5 (28)	0,0 (0)	111,3 (558)	1.149,1 (225)	967,5 (49)
2,8	149,7	12,9 (84)	2,6 (17)	1,5 (9)	115,2 (599)	791,1 (197)	1.928,2 (95)
3,5	141,1	15,4 (96)	1,6 (10)	0,0 (0)	119,0 (614)	664,9 (199)	1.206,1 (81)
4,2	150,6	14,3 (91)	2,0 (12)	0,0 (0)	126,9 (655)	695,7 (183)	930,9 (59)
4,9	158,0	15,0 (93)	1,6 (09)	0,0 (0)	126,5 (659)	712,1 (187)	833,9 (51)
5,6	182,1	19,7 (121)	0,7 (04)	0,1 (0)	122,3 (641)	782,5 (197)	596,5 (36)
7,7	224,3	14,8 (85)	2,0 (12)	0,0 (0)	137,5 (668)	885,0 (176)	1.042,4 (59)
10,5	197,0	8,1 (41)	1,9 (9)	0,0 (0)	173,2 (747)	728,4 (139)	1.444,0 (63)
14,0	201,2	16,2 (56)	1,8 (6)	0,2 (1)	229,3 (701)	842,1 (179)	845,0 (58)

⁽¹⁾ Os valores entre parênteses indicam a contribuição dos minerais (g kg⁻¹) extraídos nos tratamentos sequenciais em relação ao Mg total da fração argila. Extrações sequenciais: oxalato de amônio (OA), ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), NaOH 0,5 mol L⁻¹, NaOH 5 mol L⁻¹, NaHSO₄ e HF.

quadros 5 e 6) foram calculados, considerando a quantidade de material removido e os teores de K e de Mg obtidos em cada extração sequencial. Maiores detalhes dos cálculos podem ser obtidos em Melo (1998).

Verificou-se limitada associação entre formas estruturais de K com alumínio e óxidos de ferro de baixa cristalinidade (OA) e óxidos de ferro mais cristalinos (DCB). A participação dos minerais extraídos pelo OA e pelo DCB nos teores totais de K atingiram valores máximos de 89 e 16 g kg⁻¹, respectivamente (Quadro 5). Mesmo com baixos teores de K obtidos com NaOH 5 mol L⁻¹, a caulinita contribuiu, nas camadas mais superficiais, com mais de 500 g kg⁻¹ do K total. Essa grande importância na reserva de K foi atribuída à abundância de

caulinita na fração argila do solo e do sedimento. Já nos pontos mais profundos de amostragem, os teores de K e a contribuição da mica (extração com NaHSO₄) no K total foram mais expressivos, atingindo 571 g kg⁻¹, a 14 m (Quadro 5). Esse aumento no teor de mica com a profundidade, deve-se, principalmente, ao maior acúmulo de Si, K e outros íons em solução, por limitações de drenagem, tornando o ambiente menos favorável ao intemperismo dos minerais micáceos, comparado com as camadas mais superficiais. Uma evidência deste acúmulo de íons nas maiores profundidades foi a necessidade de adição de solução de hexametáfosfato de sódio (5% p/v) a partir da profundidade de 4,9 m, para viabilizar a dispersão das frações argila e silte. Apesar dos altos teores de

K, a pequena quantidade de material removido pelo HF (Melo et al., 2002a) resultou em uma baixa contribuição dos minerais extraídos pelo tratamento nos teores totais de K (Quadro 5).

Em geral, a participação dos minerais extraídos nos diferentes tratamentos seqüenciais no Mg total da fração argila foi similar ao observado para o K (Quadros 5 e 6). Os maiores teores de K em relação aos de Mg obtidos na extração com NaHSO_4 foram atribuídos ao predomínio de muscovita, uma vez que essa mica é fonte apenas de K. Como resultado, verificou-se menor participação da mica (biotita) no Mg total. O predomínio de muscovita em relação à biotita na fração argila é explicado pelo avançado estágio de intemperismo e maturidade dos sedimentos do Grupo Barreiras. Grande parte do Mg estrutural está na caulinita, chegando a 747 g kg^{-1} , a 10,5 m de profundidade.

CONCLUSÕES

1. Apesar da pobreza dos sedimentos do Grupo Barreiras em Fe, observaram-se variações nos teores do elemento com a profundidade. Dada a presença de camadas enriquecidas com concreções ferruginosas (principalmente do tamanho silte), ao longo do pacote de sedimentos, obtiveram-se os maiores teores totais de Fe_2O_3 , nas profundidades de 2,1; 4,2 e 7,7 m.

2. As frações areia, silte e argila do solo e do sedimento apresentaram limitada reserva de K, Mg e Ca. Verificou-se aumento apenas nos teores totais de K na fração argila com a profundidade de amostragem, atingindo $618,2 \text{ mg kg}^{-1}$ a 14 m.

3. A reserva de K e de Mg na fração argila mostrou-se, em grande parte, associada aos minerais micáceos e à caulinita. Por outro lado, a contribuição dos óxidos de Fe e de Al e dos aluminossilicatos de baixa cristalinidade e dos óxidos de Fe mais cristalinos, nos teores totais de K e de Mg, foi inexpressiva.

LITERATURA CITADA

- AMADOR, E.S. O Barreiras pleistocênio no Estado do Espírito Santo e seu relacionamento com depósitos de minerais pesados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 32., Salvador, 1982. Anais. Salvador, Sociedade Brasileira de Geologia, 1982. v.4, p.1462-1472.
- BIGARELA, J.J. The Barreiras Group in Northeastern Brazil. *An. Acad. Bras. Ci.*, 47:365-393, 1975.
- CORRÊA, G.F. Modelo de evolução da mineralogia da fração argila de solos do Planalto de Viçosa, MG. Viçosa, Universidade federal de Viçosa, 1984. 87p. (Tese de Mestrado)
- DUARTE, M.N.; CURI, N.; PÉREZ, D.V.; KÄMPF, N. & CLAESSEN, M.E.C. Mineralogia, química e micromorfologia de solos de uma microbacia nos Tabuleiros Costeiros do Espírito Santo. *Pesq. Agropec. Bras.*, 35:1237-1250, 2000.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solo. Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Espírito Santo. Rio de Janeiro, 1978. 461p. (Boletim Técnico, 45)
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solo. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, 1979. não paginado.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Reunião técnica sobre solos coesos dos Tabuleiros Costeiros. Cruz das Almas, 1996. Anais, Cruz das Almas, 1996. 80p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. Rio de Janeiro. Sistema Brasileiro de classificação de solos. Brasília, Serviço de Produção de Informação - SPI, 1999. 412p.
- GEE, G.W. & BAUDER, J.W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A., ed. *Methods of soil analysis. Parte 1: Physical and mineralogical methods.* Madison, Soil Science Society of America, 1986. p.383-412.
- JACKSON, M.L. *Soil chemical analysis - advanced course.* Madison, Prentice-Hall, 1979. 895p.
- JACKSON, M.L.; LIM, C.H. & ZELAZNY, L.W. Oxides, hydroxides, and aluminossilicates. In: KLUTE, A., ed. *Methods of soil analysis. Parte 1: Physical and mineralogical methods.* Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.101-150.
- LEE, S.Y.; JACKSON, M.L. & BROWN, J.L. Micaceous oclusions in kaolinite observed by ultramicrotomy and high resolution electron microscopy. *Clays Clay Miner.*, 23:125-129, 1975.
- LEMO, R.C. & SANTOS, R.D. Manual de descrição e coleta de solos no campo. 3. ed. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1996. 85p.
- LIM, C.H.; JACKSON, M.L.; KOONS, R.D. & HELMKE, P.A. Kaolins: sources of differences in cation-exchange capacities and cesium retention. *Clays Clay Miner.*, 28:223-229, 1980.
- LIM, C.H. & JACKSON, M.L. Dissolution for total elemental analysis. In: PAGE, A.L., ed. *Methods of soil analysis. Parte 2: Chemical and microbiological properties.* Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.1-12.
- MABESOONE, J.M.; CAMPOS E SILVA, A. & BEURLEN, K. Estratigrafia e origem do Grupo Barreiras em Pernambuco, Paraíba e Rio grande do Norte. *R. Bras. Geoc.*, 2:173-188, 1972.
- MATTOS, C.M. Propriedades físicas de solos caulínicos coesos do município de Aracruz. ES. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1979. 73p. (Tese de Mestrado)
- McKEAGUE, J.A. *Manual on soil sampling and methods of analysis.* Ottawa, Canadian Society of Soil Science, 1978. 212p.

- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.*, 7:317-327, 1960.
- MELO, V.F. Potássio e magnésio em minerais de solos e relação entre propriedades da caulinita com formas não trocáveis destes nutrientes. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1998. 205p. (Tese de Doutorado)
- MELO, V.F.; FONTES, M.P.F.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B. & SCHAEFER, C.E.G.R. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos. *R. Bras. Ci. Solo*, 25:19-32, 2001a.
- MELO, V.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F. & FONTES, M.P.F. Chemical and mineralogical properties of kaolinite rich Brazilian soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65:1324-1333, 2001b.
- MELO, V.F.; NOVAIS, R.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; FONTES, M.P.F. & SINGH, B. Mineralogia das frações areia, silte e argila de sedimentos do Grupo Barreiras no Município de Aracruz, Estado do Espírito Santo. *R. Bras. Ci. Solo*, 26:29-41, 2002a.
- MELO, V.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B. & FONTES, M.P.F. Potassium and magnesium reserve in clay minerals of some Brazilian soils, as indicated by sequential extraction procedure. *Comm. Soil Sci. Plant An.*, 2002b. (in publication)
- NORRISH, K. & TAYLOR, M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. *J. Soil Sci.*, 12:294-306, 1961.
- PETRI, S. & FÚLFARO, V. *Geologia do Brasil*. São Paulo, Universidade de São Paulo, 1983. 631p.
- RESENDE, M. Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of Central Plateau of Brazil. West Lafayette, Purdue University, 1976. 237p. (Tese de Doutorado)
- RIBEIRO, L.P. Os Latossolos Amarelos do recôncavo Baiano: Gênese, evolução e degradação. Salvador, Seplanteq-CADCT, 1998. 99p.
- SCHELLMAN, W. Geochemical principles of lateritic nickel ore formation. In: *Lateritisation Processes*. In: *INTERNATIONAL SEMINAR ON LATERITISATION PROCESSES, 2.*, São Paulo, 1983. Anais. São Paulo, Instituto Astronômico e Geofísico, Universidade de São Paulo, 1983. p.119-135.
- SINGH, B. & GILKES, R.J. Properties of soil kaolinites from south-western Australia. *J. Soil Sci.*, 43:645-667, 1992a.
- SINGH, B. & GILKES, R.J. Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of south-western Australia. *J. Soil Sci.*, 43:77-98, 1992b.

