

DIVISÃO 1 - SOLO NO ESPAÇO E NO TEMPO

Comissão 1.1 – Gênese e morfologia do solo

FORMAS DE FERRO, SILÍCIO E, OU, ALUMÍNIO NA GÊNESE DE FRAGIPÃS E HORIZONTES COESOS DOS TABULEIROS COSTEIROS

Marcelo Metri Corrêa⁽¹⁾, João Carlos Ker⁽²⁾, José Coelho de Araújo Filho⁽³⁾ e Danilo de Lima Camêlo^{(4)*}

⁽¹⁾ Universidade Federal Rural de Pernambuco, Unidade Acadêmica de Garanhuns, Garanhuns, Pernambuco, Brasil.

⁽²⁾ Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Solos, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

⁽³⁾ Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Centro Nacional de Pesquisa em Solos, Recife, Pernambuco, Brasil.

⁽⁴⁾ Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Departamento de Ciência do Solo, Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Piracicaba, São Paulo, Brasil.

* Autor correspondente.

E-mail: danilocamelo@agronomo.eng.br

RESUMO

Na unidade geomorfológica dos Tabuleiros Costeiros dominam os solos com horizontes coesos, e alguns deles têm a presença de horizontes cimentados comumente do tipo fragipã. Esses horizontes interferem na dinâmica da água, no crescimento de raízes e, conseqüentemente, na nutrição mineral de plantas. O objetivo deste trabalho foi avaliar, por meio da dissolução seletiva, a participação de formas de Fe, Si e, ou, Al na coesão e, ou, cimentação de fragipãs e horizontes coesos em Argissolos e Espodossolos da região dos Tabuleiros Costeiros do sul da Bahia e norte do Espírito Santo. Para isso, foram realizadas extrações seletivas de Fe, Si e Al por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) e oxalato ácido de amônio. Os maiores teores de Fe, Si e, principalmente, Al extraídos por oxalato de amônio nos fragipãs sugerem que, na gênese desses horizontes, formas de baixa cristalinidade desses elementos agem como cimentantes químicos. As dissoluções seletivas não evidenciaram a participação de formas de alta ou baixa cristalinidade de Fe, Si e, ou, Al na gênese dos horizontes coesos em solos dos Tabuleiros Costeiros. Os Argissolos Amarelos apresentaram goethitas com alta substituição isomórfica de Fe por Al, condizente com o ambiente de forte intemperização, não redutivo e pH ácido onde esses solos se encontram nos Tabuleiros Costeiros. A substituição isomórfica de Fe por Al nos óxidos de Fe cristalinos apresentaram relação com o grau de cristalinidade e teor de Fe obtido na primeira extração com o DCB.

Palavras-chave: Formação Barreiras, dissolução seletiva, goethita, hematita.

ABSTRACT: IRON, SILICON, OR ALUMINUM FORMS, OR THEIR COMBINATION, IN THE GENESIS OF FRAGIPANS AND COHESIVE HORIZONS OF COASTAL TABLELANDS

In the geomorphological unit of the Coastal Tablelands of Brazil there is a predominance of cohesive soil horizons and some with the presence of cemented horizons, commonly of the fragipan type. These horizons interfere with water dynamics, root growth, and, consequently, mineral nutrition of plants. The objective of this study was to use selective dissolution to evaluate the participation of forms of Fe, Si, or Al, or their combination, in the cohesion or cementation or both of fragipans and cohesive horizons in Ultisols and Spodosols in the Coastal Tablelands region of southern Bahia and northern Espírito Santo. We made selective extractions of Fe, Al, and Si by sodium citrate-bicarbonate-dithionite (CBD) and acid ammonium oxalate. The higher levels of Fe and Si, and especially Al, extracted by ammonium oxalate in the fragipans suggest that, in the genesis of these horizons, low crystalline forms of these elements act as chemical cementing agents. The selective dissolutions did not show the participation of high or low crystalline forms of Fe, Si, or Al, or their combination, in the genesis of the cohesive horizons in the soils of the Coastal Tablelands. The Yellow Ultisols have goethites with high isomorphous substitution of Fe for Al, matching the strong weathering, non-reductive, and acid pH environment where these soil are found in the Coastal Tablelands. The isomorphous substitution of Fe for Al in the crystalline iron oxides was related to the degree of crystallinity and Fe concentration obtained in the first extraction with the CBD.

Keywords: Barreiras Formation, selective dissolution, goethite, hematite.

INTRODUÇÃO

Os Tabuleiros Costeiros constituem uma unidade geomorfológica posicionada no sentido norte-sul, com largura variando entre 20 e 120 km e altitude de 20 a pouco mais de 120 m, emoldurando os terrenos cristalinos, principalmente rochas gnáissicas e graníticas, que se erguem para o interior dando início ao Planalto Brasileiro (DNPM, 1984). O relevo caracteriza-se por uma topografia plana, dissecada por vales profundos de encostas com forte declive, podendo chegar a suave ondulado e ondulado nas áreas onde ocorreram forte dissecamento (Embrapa, 1977). A drenagem é densa e paralela, seguindo as linhas estruturais e a inclinação geral dos tabuleiros para o mar (Brasil, 1983).

É uma das maiores unidades de paisagem do Brasil, formada a partir de sedimentos do Grupo Barreiras, geralmente constituídos por materiais argilosos, argiloarenosos ou arenosos, bastantes intemperizados, tipicamente caulíníticos e pobres em Fe. Nessa região, destacam-se os solos com presença de horizontes coesos, Argissolos e Latossolos, distribuídos em ambientes sob condições climáticas úmidas até semiáridas. Em adição, também são encontrados solos com horizontes cimentados, especialmente nas classes dos Argissolos e Espodossolos, na forma de fragipãs (cimentação fraca) ou do caráter dúrico (cimentação forte) (Embrapa, 2013).

Estudos têm evidenciado que a pedogênese dos fragipãs e duripãs está relacionada à presença de agentes cimentantes compostos de Fe, Si

e, ou, Al (Filizola et al., 2001; Moreau et al., 2006; Carvalho et al., 2013), como também de argilominerais silicatados agindo como ligantes (Norfleet e Karathanasis, 1996; Rolim Neto e Santos, 1994), ou, ainda, aos efeitos dos sucessivos ciclos de umedecimento e secagem, favorecendo a iluviação de argila e silte em subsuperfície, reduzindo a porosidade ou o empacotamento denso pela orientação de partículas (Assallay et al., 1998; Attou e Braund, 1998). Tais horizontes interferem no movimento e armazenamento de água no solo, no crescimento de raízes e, conseqüentemente, na nutrição mineral de plantas. Portanto, o conhecimento da natureza desses horizontes é fundamental para o planejamento de uso, o manejo e a conservação dos solos.

O horizonte coeso tem natureza pedogenética diferente dos horizontes descritos anteriormente e desenvolve-se, normalmente, entre 30 e 70 cm de profundidade, fundamentalmente na zona de transição do horizonte A ou E com o horizonte B (horizontes BA, BE, Bt1 ou Bw1). A característica fundamental desse horizonte é a consistência dura a extremamente dura no estado seco, mas que torna-se friável a firme no estado úmido (Embrapa, 2013).

O entendimento da gênese dos horizontes coesos em Latossolos e Argissolos Amarelos no Brasil ainda é pouco conclusivo e deixa, portanto, várias questões em aberto (Lima Neto et al., 2009; Vieira et al., 2012). Dúvidas também permanecem com relação à gênese de fragipãs, uma vez que os modelos desenvolvidos em países de clima temperado, quando aplicados em regiões tropicais, muitas vezes, apresentam-se contraditórios ou pouco conclusivos.

Em relação às hipóteses sobre a gênese do horizonte coeso, Achá-Panoso (1976) atribuiu a sua formação ao processo de iluviação de argila, com consequente diminuição da porosidade. Nessa mesma linha, Corrêa et al. (2008) e Lima Neto et al. (2009) acrescentaram a participação de argila fina iluvial no processo de entupimento de poros. Tal afirmação está com base no aumento da superfície específica e na relação argila fina e argila grossa nos horizontes que manifestam o caráter coeso.

Outros modelos relacionam a gênese desse horizonte à herança do próprio sedimento que os originou, e a razão do endurecimento seria a compressão causada pelo peso estático da camada superior (Anjos, 1985), ou, ainda, o ajuste face a face de argilominerais do tipo caulinita, favorecido pela ocorrência de ciclos repetitivos de umedecimento e secagem em ambientes com baixos teores de óxidos de Fe (goethita) e de Al (gibbsita), induzindo, portanto, um empacotamento denso das partículas de caulinitas (UFV, 1984), assim como mencionado para a gênese de fragipãs.

Ribeiro (1998) destacou a participação decisiva de ácidos fúlvicos na degradação da estabilidade estrutural e, por consequência, na desordem hídrica no solo. Isso conduziria a presença de lençol de água suspenso, dando condições para atuação de processos de destruição de argilas, que poderia liberar Al, Fe e, principalmente, sílica amorfa, propiciando a geração da camada coesa em solos do Recôncavo baiano. Recentemente, Vieira et al. (2012) encontraram evidências da participação de compostos amorfos, extraídos com oxalato de amônio, na gênese de horizontes coesos nos Tabuleiros Costeiros do Ceará.

Em razão das lacunas e dúvidas existentes, este trabalho teve como objetivo avaliar, por meio da dissolução seletiva, a participação de formas de Fe, Si e, ou, Al na coesão e, ou, cimentação de fragipãs e horizontes coesos em Argissolos e Espodosolos da região dos Tabuleiros Costeiros do sul da Bahia e norte do Espírito Santo.

MATERIAL E MÉTODOS

A área de estudo está inserida no domínio dos Tabuleiros Costeiros, no extremo sul da Bahia, município de Teixeira de Freitas, PA₁, PA₂, PA₃, PA₄, PV₁, PV₂, PAC, ES₁ e ES₂, e no norte do Espírito Santo, município de Mucurici, PA₅ (Figura 1). A geologia local é caracterizada pela presença de sedimentos Terciários do Grupo Barreiras, constituídos de materiais argilosos ou argiloarenosos com espessura variável assentados sobre substrato rochoso (biotita e, ou, hornblenda-granada gnaisses do Complexo Paraíba do Sul Pré-Cambriano), que ocasionalmente aflora, influenciando nas formas do modelado (DNPM, 1984).

Na área, foram descritos e coletados 10 perfis (oito Argissolos e dois Espodosolos), conforme Santos et al. (2013). Todos os Argissolos (PA₁, PA₂, PA₃, PA₄, PA₅, PV₁, PV₂ e PAC) apresentaram horizonte coeso, sendo um deles (PA₃) com presença de coesão e ao mesmo tempo com horizonte cimentado do tipo fragipã; e para os dois Espodosolos (ES₁ e ES₂), apenas um deles (ES₂) apresentou o horizonte cimentado do tipo fragipã. Os perfis foram distribuídos em três topossequências e amostrados seus horizontes. A descrição dos atributos morfológicos, físicos, químicos, mineralógicos e micromorfológicos dos perfis de solos estudados constam em Corrêa et al. (2008).

Segundo a classificação de Köppen, o clima da região de Teixeira de Freitas, sul da Bahia, é do tipo Am, tropical chuvoso, de monção, com inverno seco e mês mais frio com precipitação pluvial inferior a 60 mm e temperatura superior a 18 °C. Em Mucurici, norte do Espírito Santo, é do tipo Aw, caracterizado pela presença de um período seco mais longo que a área anterior, com temperatura superior a 20 °C (Siqueira et al., 2004). Para ambas as áreas, a vegetação primária era do tipo Floresta Tropical Subperenifolia.

O Fe livre foi determinado na terra fina seca ao ar (TFSA), após extrações sucessivas com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB), conforme Mehra e Jackson (1960). As formas de baixa cristalinidade foram determinadas em uma única extração com oxalato ácido de amônio (OX) na TFSA (McKeague e Day, 1966). Após as extrações seletivas, além do Fe, foram determinados Si e Al por espectroscopia de emissão de plasma. Para obter a substituição isomórfica de Fe por Al nos óxidos de Fe cristalinos, o Fe foi determinadas também na fração argila por DCB e OX, segundo o mesmo procedimento anteriormente descrito.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De modo geral, todos os solos estudados apresentaram baixos teores de Fe extraídos pelo ditionito-citrato-bicarbonato (Fe_{DCB}) (<6,5 dag kg⁻¹), sugerindo pobreza desse elemento no material de origem (Quadro 1). Com base, especialmente nas extrações do Fe livre pelo DCB, dois grupos de solos podem ser identificados: aqueles originados do retrabalhamento de produtos de alteração de gnaisses e granitos com sedimentos do Grupo Barreiras (Corrêa et al., 2008), com teores mais elevados de Fe no horizonte B, na faixa de 3,0 a 6,5 dag kg⁻¹ (PA₁, PA₄, PV₁ e PV₂); e aqueles originados apenas de sedimentos do Grupo Barreiras (PA₂, PA₃, PA₅, PAC, ES₁ e ES₂) localizados nos terraços quase planos ou áreas depressionais e com drenagem deficiente, apresentando os teores

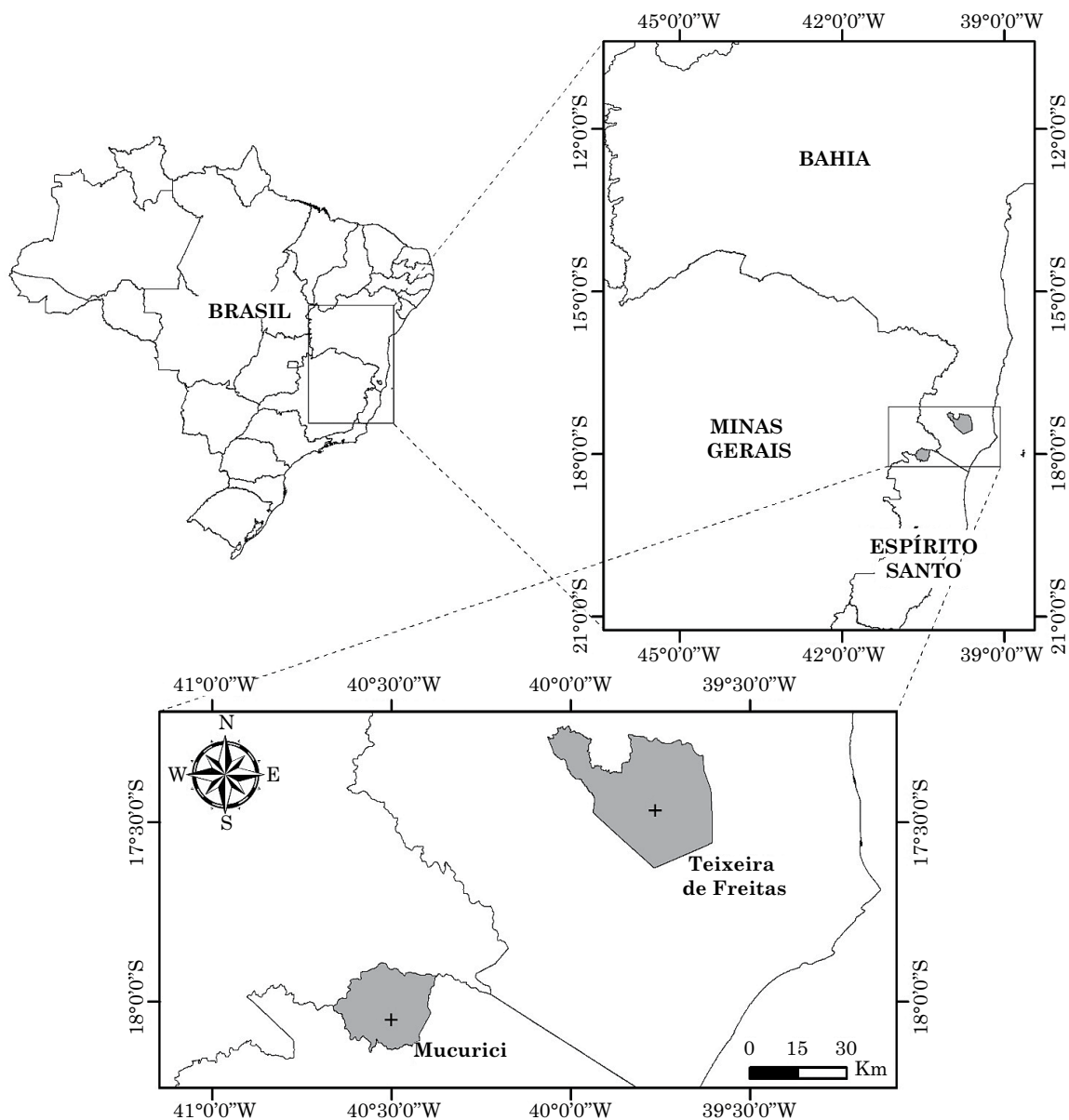


Figura 1. Localização dos municípios de coleta das toposseqüências estudadas.

mais baixos de Fe livre no horizonte B, de 0,04 a $1,92 \text{ dag kg}^{-1}$ (Quadro 1). Nesse último ambiente, Moreau et al. (2006) observaram valores semelhantes para solos dos Tabuleiros Costeiros ao sul da Bahia.

Os teores de Fe_{DCB} obtidos na primeira e no somatório das extrações apresentaram variações consideráveis entre classes e na mesma classe de solo (Quadro 1). Essas variações foram mais evidentes entre os horizontes dos perfis PA_3 e ES_2 , ambos mais pobres em Fe livre e desenvolvidos a partir de sedimentos do Grupo Barreiras. Nesses, as maiores concentrações de Fe foram constatadas nos horizontes cimentados do tipo fragipãs (Cx_1 e Cxf_2 do PA_3 e 2Chxf_1 e 2Cxf_2 do ES_2), sugerindo possível participação do Fe na cimentação dos fragipãs.

Independentemente dos teores de Fe livre, os horizontes coesos dos solos estudados (Quadro 1) ocorrem nos Argissolos Amarelos (PA_2 , PA_3 , PA_5) e Acinzentados (PAC), derivados de sedimentos do Grupo Barreiras, com os mais baixos teores de Fe; e também nos Argissolos Amarelos (PA_1 e PA_4) e Vermelhos (PV_1 e PV_2), desenvolvidos a partir de material retrabalhado de gnaisses e granitos (Corrêa et al., 2008).

A relação $\text{Fe}_{\text{OX}}/\text{Fe}_{\text{DCB}}$ indica predomínio de formas de ferro livre de alta cristalinidade nos Argissolos Vermelhos (PV_1 e PV_2) e Amarelos (PA_1 , PA_2 , PA_3 , PA_4 , PA_5) e de baixa, no Argissolo Acinzentado (PAC) e nos Espodossolos (ES_1 e ES_2) (Quadro 1). Provavelmente, a condição de

Quadro 1. Teores de Fe, Si e Al extraídos na terra fina seca ao ar por extrações sucessivas com ditonito-citrato-bicarbonato (DCB) e extração única com oxalato de amônio (Oxalato)

Hor	DCB (Fe ₂ O ₃)			Σ	DCB (Al ₂ O ₃)			Σ	DCB (SiO ₂)			Σ	Oxalato			Fe _{DCB}	Al _{DCB}	Si _{DCB}	Al _{Ox}	Si _{Ox}	Al _{Ox+AlOx}	Si _{Ox+SiOx}
	1 ^a	2 ^a	3 ^{a-5^a}		1 ^a	2 ^a	3 ^{a-5^a}		1 ^a	2 ^a	3 ^{a-5^a}		Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂							
	dag kg ⁻¹			dag kg ⁻¹			dag kg ⁻¹			dag kg ⁻¹												
PV ₁ - Argissolo Vermelho eutrófico latossólico - material de origem: gnaisses e granitos																						
A	2,80	1,05	0,62	4,47	0,76	0,57	0,51	1,84	0,10	0,05	0,07	0,23	0,14	0,36	0,10	0,03	0,19	0,45	0,84	0,21		
BA	3,25	0,98	0,81	5,04	0,77	0,54	0,60	1,91	0,10	0,04	0,06	0,21	0,10	0,22	0,06	0,02	0,12	0,30	0,82	0,21		
Bt ₁	3,30	1,31	0,78	5,39	0,75	0,66	0,55	1,96	0,09	0,04	0,05	0,18	0,09	0,18	0,05	0,02	0,09	0,28	0,80	0,21		
Bt ₂	3,04	0,76	1,45	5,25	0,67	0,42	0,89	1,98	0,08	0,03	0,06	0,18	0,06	0,17	0,05	0,01	0,09	0,29	0,85	0,23		
Bt ₃	3,03	1,43	1,36	5,74	0,64	0,72	0,88	2,24	0,09	0,05	0,07	0,21	0,09	0,22	0,08	0,02	0,10	0,40	0,83	0,26		
PA ₁ - Argissolo Amarelo eutrocoeso típico - material de origem: gnaisses e granitos																						
A	0,81	0,29	0,21	1,31	0,65	0,27	0,29	1,20	0,10	0,05	0,09	0,24	0,08	0,16	0,04	0,06	0,13	0,19	0,81	0,21		
AB	0,88	0,40	0,31	1,59	0,48	0,28	0,30	1,06	0,06	0,03	0,06	0,14	0,08	0,14	0,03	0,05	0,13	0,19	0,78	0,16		
BA	1,55	0,78	0,67	3,00	0,87	0,47	0,52	1,86	0,06	0,03	0,06	0,16	0,11	0,20	0,05	0,03	0,11	0,34	0,80	0,20		
Bt ₁	2,33	1,24	1,08	4,65	1,40	0,69	0,74	2,83	0,04	0,03	0,04	0,11	0,06	0,19	0,02	0,01	0,07	0,17	0,88	0,09		
Bt ₂	1,29	0,71	1,51	3,51	0,89	0,44	0,96	2,29	0,03	0,02	0,03	0,08	0,05	0,19	0,02	0,01	0,08	0,26	0,90	0,10		
Bt ₃	1,23	0,65	1,82	3,71	0,86	0,41	1,15	2,42	0,03	0,02	0,03	0,08	0,04	0,27	0,01	0,01	0,11	0,16	0,93	0,04		
PA ₂ - Argissolo Amarelo distrocoeso típico - material de origem: sedimentos argiloarenosos do Grupo Barreiras																						
Ap ₁	0,28	0,10	0,08	0,46	0,35	0,17	0,17	0,69	0,06	0,03	0,05	0,13	0,08	0,24	0,03	0,16	0,34	0,19	0,87	0,09		
Ap ₂	0,26	0,11	0,10	0,46	0,32	0,18	0,18	0,68	0,04	0,02	0,04	0,11	0,06	0,22	0,03	0,13	0,32	0,23	0,88	0,10		
BA	0,36	0,16	0,15	0,67	0,33	0,21	0,21	0,75	0,04	0,02	0,04	0,10	0,06	0,16	0,03	0,09	0,21	0,28	0,85	0,14		
Bt ₁	0,86	0,26	0,33	1,45	0,66	0,27	0,32	1,24	0,04	0,02	0,03	0,08	0,09	0,27	0,04	0,07	0,22	0,46	0,86	0,11		
Bt ₂	1,06	0,36	0,49	1,92	0,87	0,33	0,42	1,62	0,03	0,02	0,03	0,08	0,11	0,24	0,03	0,06	0,15	0,40	0,83	0,11		
Bt ₃	0,76	0,20	0,45	1,41	0,61	0,23	0,38	1,22	0,03	0,02	0,03	0,07	0,02	0,20	0,03	0,02	0,16	0,46	0,94	0,13		
PA ₃ - Argissolo Amarelo distrocoeso típico - material de origem: sedimentos argiloarenosos do Grupo Barreiras																						
Ap	0,12	0,01	0,01	0,14	0,46	0,14	0,15	0,74	0,06	0,02	0,04	0,12	0,07	0,38	0,05	0,47	0,51	0,38	0,92	0,11		
AB	0,17	0,03	0,01	0,21	0,56	0,17	0,17	0,89	0,07	0,02	0,04	0,14	0,06	0,35	0,05	0,28	0,39	0,36	0,92	0,12		
BA	0,21	0,05	0,01	0,27	0,47	0,19	0,17	0,83	0,04	0,03	0,04	0,10	0,08	0,33	0,04	0,32	0,39	0,38	0,89	0,10		
Bt ₁	0,35	0,07	0,01	0,43	0,53	0,20	0,18	0,91	0,03	0,02	0,03	0,08	0,13	0,42	0,04	0,30	0,46	0,43	0,87	0,08		
Cx ₁	0,68	0,17	0,06	0,91	2,35	0,47	0,46	3,28	0,08	0,04	0,08	0,19	0,37	1,77	0,45	0,41	0,54	2,29	0,91	0,19		
Cxf ₂	1,15	0,14	0,03	1,32	1,15	0,27	0,23	1,65	0,04	0,03	0,05	0,12	0,46	0,65	0,08	0,35	0,39	0,66	0,74	0,10		
2Cxf ₃	0,52	0,05	0,03	0,60	0,44	0,16	0,19	0,79	0,03	0,02	0,03	0,08	0,12	0,33	0,05	0,20	0,42	0,57	0,85	0,12		
PA ₄ - Argissolo Amarelo eutrocoeso latossólico - material de origem: gnaisses e granitos																						
Ap	1,57	1,01	0,81	3,39	0,81	0,56	0,73	2,09	0,06	0,04	0,17	0,26	0,07	0,16	0,03	0,02	0,08	0,13	0,82	0,17		
BA	1,89	1,22	1,10	4,21	0,89	0,65	0,76	2,30	0,06	0,03	0,07	0,16	0,06	0,16	0,04	0,01	0,07	0,22	0,85	0,17		
Bt1	2,30	1,68	1,79	5,77	1,08	0,84	1,17	3,10	0,05	0,03	0,09	0,17	0,04	0,15	0,03	0,01	0,05	0,20	0,88	0,18		
Bt ₂	2,51	1,84	2,12	6,47	1,22	0,93	1,34	3,49	0,06	0,03	0,08	0,17	0,04	0,18	0,05	0,01	0,05	0,27	0,90	0,19		
Bt ₃	2,36	0,86	1,91	5,13	0,18	0,29	0,83	1,30	0,03	0,01	0,03	0,08	0,03	0,17	0,05	0,00	0,13	0,60	0,93	0,21		
Bt ₄	2,18	0,77	1,43	4,38	0,16	0,27	0,75	1,18	0,04	0,01	0,03	0,08	0,03	0,17	0,05	0,01	0,14	0,63	0,93	0,22		
PV ₂ - Argissolo Vermelho eutrocoeso latossólico - material de origem: gnaisses e granitos																						
Ap	2,12	0,77	0,44	3,33	0,58	0,43	0,37	1,38	0,06	0,03	0,06	0,16	0,09	0,16	0,05	0,03	0,12	0,29	0,79	0,21		
BA	2,61	0,96	0,71	4,28	0,67	0,50	0,51	1,68	0,07	0,03	0,06	0,16	0,05	0,15	0,04	0,01	0,09	0,25	0,87	0,20		
Bt ₁	2,65	0,97	0,67	4,29	0,71	0,51	0,54	1,76	0,08	0,04	0,09	0,20	0,05	0,17	0,06	0,01	0,09	0,29	0,87	0,25		
Bt ₂	2,64	1,00	0,49	4,13	0,71	0,54	0,43	1,69	0,08	0,04	0,08	0,20	0,06	0,18	0,07	0,01	0,11	0,34	0,86	0,26		
Bt ₃	2,42	1,17	0,70	4,29	0,60	0,59	0,52	1,71	0,06	0,04	0,07	0,17	0,04	0,16	0,06	0,01	0,09	0,34	0,89	0,26		
PAC - Argissolo Acimentado distrocoeso - material de origem: sedimentos argiloarenosos do Grupo Barreiras																						
Ap ₁	0,04	0,00	0,00	0,05	0,22	0,12	0,12	0,47	0,03	0,02	0,03	0,09	0,08	0,20	0,03	1,60	0,44	0,31	0,85	0,11		
Ap ₂	0,07	0,01	0,00	0,08	0,24	0,14	0,13	0,51	0,03	0,03	0,04	0,10	0,07	0,29	0,03	0,89	0,56	0,24	0,90	0,08		
BA	0,08	0,01	0,01	0,10	0,28	0,16	0,16	0,60	0,04	0,03	0,05	0,11	0,06	0,32	0,03	0,60	0,54	0,30	0,92	0,09		
Bt1	0,09	0,01	0,01	0,11	0,27	0,15	0,17	0,59	0,04	0,03	0,05	0,12	0,05	0,23	0,04	0,41	0,39	0,36	0,91	0,15		
Bt ₂	0,04	0,00	0,00	0,04	0,25	0,14	0,18	0,56	0,03	0,02	0,05	0,10	0,03	0,24	0,05	0,73	0,43	0,47	0,94	0,16		
Bt ₃	0,04	0,00	0,00	0,04	0,23	0,14	0,17	0,54	0,04	0,02	0,05	0,12	0,04	0,23	0,05	0,95	0,43	0,43	0,92	0,17		

Continua...

Continuação

Hor	DCB (Fe ₂ O ₃)			Σ	DCB (Al ₂ O ₃)			Σ	DCB (SiO ₂)			Σ	Oxalato			Fe _{OX} Fe _{DCB}	Al _{OX} Al _{DCB}	Si _{OX} Si _{DCB}	Al _{OX} Fe _{OX} +Al _{OX}	Si _{OX} Al _{OX} +Si _{OX}
	1 ^a	2 ^a	3 ^{a-5^a}		1 ^a	2 ^a	3 ^{a-5^a}		1 ^a	2 ^a	3 ^{a-5^a}		Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂					
ES ₁ - Espodosolo Ferrihumilúvico órtico - material de origem: sedimentos argiloarenosos do Grupo Barreiras																				
Ap	0,03	0,02	0,01	0,06	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,05	0,08	0,02	0,08	0,01	0,29	Nd	0,14	0,91	0,11
AE	0,03	0,02	0,03	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,03	0,01	0,06	0,01	0,11	Nd	0,37	0,94	0,16
E ₂	0,07	0,01	0,01	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,03	0,05	0,02	0,06	0,01	0,18	Nd	0,23	0,89	0,16
Bh	0,26	0,02	0,02	0,29	0,03	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,02	0,03	0,22	0,15	0,02	0,74	4,26	0,48	0,58	0,09
Bhs	0,62	0,05	0,05	0,71	0,19	0,02	0,01	0,21	0,02	0,00	0,02	0,04	0,47	0,37	0,03	0,66	1,78	0,58	0,62	0,06
Bs	0,42	0,04	0,06	0,52	0,57	0,06	0,05	0,67	0,23	0,02	0,05	0,30	0,30	0,96	0,14	0,59	1,44	0,47	0,87	0,12
2Bt ₁	0,56	0,15	0,19	0,90	0,43	0,17	0,21	0,80	0,15	0,05	0,09	0,29	0,13	1,02	0,26	0,14	1,27	0,89	0,94	0,20
2Bt ₂	0,58	0,17	0,21	0,96	0,15	0,08	0,11	0,33	0,03	0,01	0,03	0,07	0,10	0,43	0,06	0,10	1,30	0,83	0,90	0,11
ES ₂ - Espodosolo Ferrihumilúvico órtico fragipânico - material de origem: sedimentos argiloarenosos do Grupo Barreiras																				
Ap	0,07	0,06	0,02	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,04	0,07	0,20	0,08	0,02	1,30	nd	0,26	0,45	0,18
E	0,06	0,01	0,02	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,04	0,22	0,15	0,02	2,37	nd	0,54	0,60	0,13
Bh	0,03	0,01	0,02	0,05	0,15	0,00	0,00	0,15	0,02	0,01	0,03	0,05	0,07	0,46	0,04	1,37	3,05	0,79	0,93	0,08
Bhs ₁	0,28	0,02	0,02	0,33	1,19	0,13	0,08	1,39	0,60	0,06	0,08	0,74	0,31	2,02	0,32	0,94	1,45	0,43	0,93	0,13
Bhs ₂	0,17	0,02	0,02	0,21	0,61	0,09	0,07	0,77	0,21	0,04	0,07	0,33	0,18	1,30	0,21	0,85	1,69	0,63	0,94	0,13
2Chxf ₁	0,76	0,08	0,06	0,91	0,85	0,51	0,68	2,03	0,07	0,05	0,18	0,30	0,70	6,58	2,48	0,77	3,25	8,22	0,95	0,27
2Cxf ₂	0,86	0,16	0,14	1,16	0,28	0,17	0,19	0,64	0,03	0,02	0,06	0,11	0,39	1,00	0,27	0,34	1,57	2,42	0,84	0,20
PA ₅ - Argissolo Amarelo distrocoeso típico - material de origem: sedimentos argiloarenosos do Grupo Barreiras																				
Ap ₁	0,25	0,14	0,18	0,57	0,08	0,04	0,07	0,19	0,06	0,05	0,12	0,23	0,11	0,26	0,03	0,19	1,39	0,14	0,83	0,11
Ap ₂	0,32	0,20	0,26	0,77	0,10	0,05	0,08	0,23	0,05	0,04	0,08	0,16	0,13	0,23	0,02	0,17	1,02	0,13	0,79	0,08
AB	0,35	0,20	0,27	0,82	0,11	0,06	0,09	0,27	0,05	0,04	0,08	0,17	0,14	0,35	0,04	0,17	1,31	0,21	0,84	0,09
BA	0,41	0,25	0,35	1,01	0,12	0,07	0,11	0,31	0,06	0,03	0,06	0,15	0,19	0,37	0,03	0,19	1,22	0,22	0,80	0,08
Bt₁	0,46	0,29	0,44	1,19	0,15	0,11	0,16	0,42	0,12	0,05	0,09	0,26	0,19	0,49	0,06	0,16	1,18	0,25	0,84	0,11
Bt ₂	0,50	0,41	0,59	1,51	0,13	0,13	0,21	0,46	0,07	0,04	0,07	0,19	0,08	0,44	0,07	0,05	0,94	0,40	0,92	0,14
Bt ₃	0,48	0,36	0,58	1,43	0,11	0,12	0,20	0,43	0,07	0,04	0,06	0,17	0,05	0,40	0,07	0,03	0,92	0,42	0,95	0,15

Os horizontes em negrito correspondem aos coesos identificados no campo.

drenagem deficiente verificada nesses últimos solos, associada ao relevo deprimido, favoreceu a redução do Fe, incrementando as formas menos cristalinas (Schwertmann, 1985). Ao longo de cada perfil de solo, os valores de Fe_{OX} também indicam predomínio de formas de Fe de baixa cristalinidade nos horizontes espódicos (Bh, Bhs, Bs do ES₁ e Bh, Bhs₁, Bhs₂ do ES₂), fragipãs (Cx₁ e Cxf₂ do PA₃; 2Chxf₁ e 2Cxf₂ do ES₂) e em menor proporção nos horizontes superficiais (Quadro 1). A matéria orgânica presente nos horizontes espódicos e nos superficiais, além de agirem como cimentantes no perfil de solo, atua na inibição da cristalinidade dos óxidos de Fe (Inda Junior et al., 2007, 2013).

A relação não linear entre valores do Fe_{DCB} e aqueles da relação Fe_{OX}/Fe_{DCB} sugerem que outros fatores controlam a redução e remoção do Fe do sistema, além de sua cristalinidade, provavelmente a presença de Al estrutural (Figura 2). A substituição isomórfica de Fe por Al foi descrita por Torrent et al. (1987) como sendo o principal fator que interfere na capacidade redutiva dos óxidos de Fe pelo DCB.

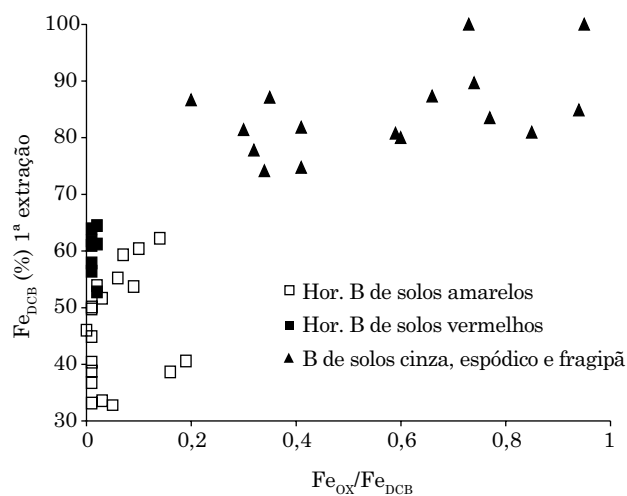


Figura 2. Relação entre os teores de Fe₂O₃ removidos na primeira extração por ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) na terra fina seca ao ar e os valores da relação Fe_{OX}/Fe_{DCB} para horizontes B, horizontes espódicos e fragipã dos solos estudados.

Neste estudo, para os solos amarelos, observaram-se valores de Fe_{DCB} obtidos na primeira extração variando de, aproximadamente, 30 a 60 % do Fe_{DCB} total (soma das cinco extrações), sugerindo a presença de goethitas com alta resistência ao processo redutivo (Figura 2). Esse fato pode decorrer dos maiores teores de Al na estrutura desses óxidos, em razão do ambiente de forte intemperização, não redutivo e pH ácido (Fitzpatrick e Schwertmann, 1982). A variação do Fe_{DCB} (1ª extração) foi menor para os solos vermelhos, uma vez que as hematitas apresentam maior solubilidade, conferida pela menor substituição por Al (Figura 2). Para os Espodosolos e o Argissolo Acinzentado praticamente todo o Fe livre foi removido pelo DCB na primeira extração (Figura 2), sugerindo presença marcante de formas de baixa cristalinidade ou amorfas e, ou, complexos organo-Fe nesses solos.

A dinâmica do Fe nos solos estudados é controlada pela substituição isomórfica de Fe por Al para teores superiores a, aproximadamente, 10 cmol mol^{-1} (Figura 3). Para valores inferiores, o grau de cristalinidade passa a assumir maior importância, uma vez que sua redução conduz a maiores superfícies específicas (SE) dos óxidos, aumentando as reações de superfície e favorecendo sua dissolução. Esse resultado encontra-se de acordo com Torrent et al. (1987), os quais constataram, para goethitas e hematitas sintéticas, correlação significativa entre SE e Fe_{OX}/Fe_{DCB} ($r = 0,71$; $p=0,001$).

Considerando as cinco extrações de Al_{DCB} , em todos os solos, verificou-se que seus teores aumentaram em profundidade, provavelmente em razão do maior teor de óxidos de Fe com alta substituição por Al na fração argila (Quadro 1). Não foi observada relação entre o Al_{DCB} (soma ou primeira extração) e a presença de coesão dos horizontes. Tal fato é corroborado pela distribuição homogênea do Al_{DCB} no PA_5 , onde foi identificada maior coesão em campo, nos horizontes BA e Bt_1 , por meio da resistência à penetração à faca. As menores relações entre os teores de Al_{DCB} e os de Fe_{DCB} sugerem presença de outras formas de Al, além de hematitas e goethitas com alta substituição isomórfica, em praticamente todos os horizontes dos perfis estudados (Figura 4). Isso também é sugerido pela relação molar entre Fe_{DCB} e Al_{DCB} obtida na TFSA, uma vez que o valor médio calculado para todos os Argissolos foi de 61 cmol mol^{-1} (considerando a 1ª extração), ou seja, bem superior ao limite máximo comportado pela estrutura (33 cmol mol^{-1}) (Cornell e Schwertmann, 2003). A obtenção de equações de regressão lineares com melhores ajustes e a cor amarelada das amostras (observada em laboratório), para as posteriores extrações, indicam que o Al_{DCB} foi altamente dependente da dissolução das goethitas.

As correlações significativas entre os valores de Fe_{OX} e Al_{OX} ($r = 0,74$; $p=0,001$), Al_{OX} e Si_{OX} ($r = 0,97$; $p=0,001$) sugerem que as outras formas de Al presentes nos solos são óxidos de Al amorfos,

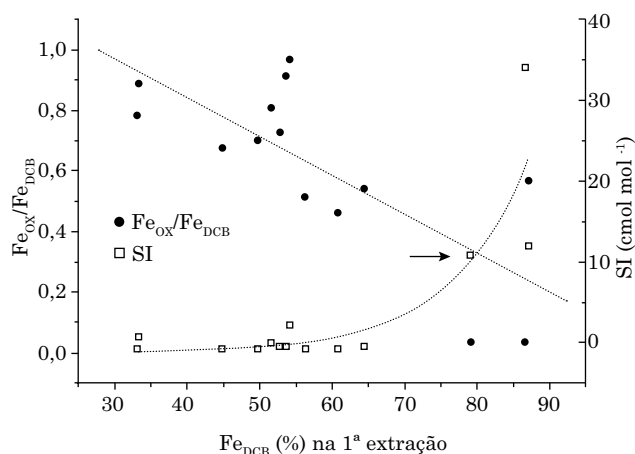


Figura 3. Relação entre os teores de Fe_2O_3 removidos na primeira extração por ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) na terra fina seca ao ar e seus respectivos valores da relação Fe_{OX}/Fe_{DCB} e substituição isomórfica de Fe por Al nos óxidos de Fe (obtida na fração argila) dos horizontes BA e Bt_3 dos Argissolos Vermelhos e Amarelos, do fragipã do perfil PA_3 e do horizonte espódico do perfil ES_2 .

óxidos de Fe de baixa cristalinidade contendo Al em sua estrutura e aluminossilicatos amorfos.

Os valores de Al_{OX} foram maiores nos fragipãs dos perfis PA_3 e ES_2 , porém Vieira et al. (2012) também encontraram evidências da participação de compostos amorfos extraídos com oxalato de amônio em horizontes coesos. Nos ambientes depressionais dos Espodosolos, as fontes autóctones de Al são mais importantes como, por exemplo, as dissoluções de caulinitas por hidrólise e, ou, acidólise e a intensa dissolução por redução das goethitas com alta substituição isomórfica dos horizontes suprajacentes, podendo essa ser vista como importante fonte de Al em solos dos Tabuleiros Costeiros. Nesse sentido, considerando-se que parte do Al_{DCB} está relacionada com as formas cristalinas de Fe (goethitas e hematitas); e o Al_{OX} , com as formas de baixa cristalinidade, a relação Al_{OX}/Al_{DCB} passa a ser importante indicador da origem de Al no solo. Valores menores que 1 indicam alto teor de Al ainda na estrutura dos óxidos de Fe; próximos a 1, baixo teor; e superiores a 1, presença de outras fontes de Al. Esses valores podem ocorrer, pois há uma dissolução mais eficiente de aluminossilicatos amorfos pelo oxalato de amônio do que pelo DCB (McKeague e Day, 1966; Norfleet e Karathanasis, 1996). Assim, as altas relações Al_{OX}/Al_{DCB} nos Espodosolos, aquelas superiores a 3, sugerem a presença marcante de fases não cristalinas, conforme constado nos estudos de Filizola et al. (2001) e Moreau et al. (2006). Os altos valores de Si_{OX}/Si_{DCB} nesses solos corroboram essa afirmação. Outras formas possíveis de coexistência são os géis de hidroxialumínio e

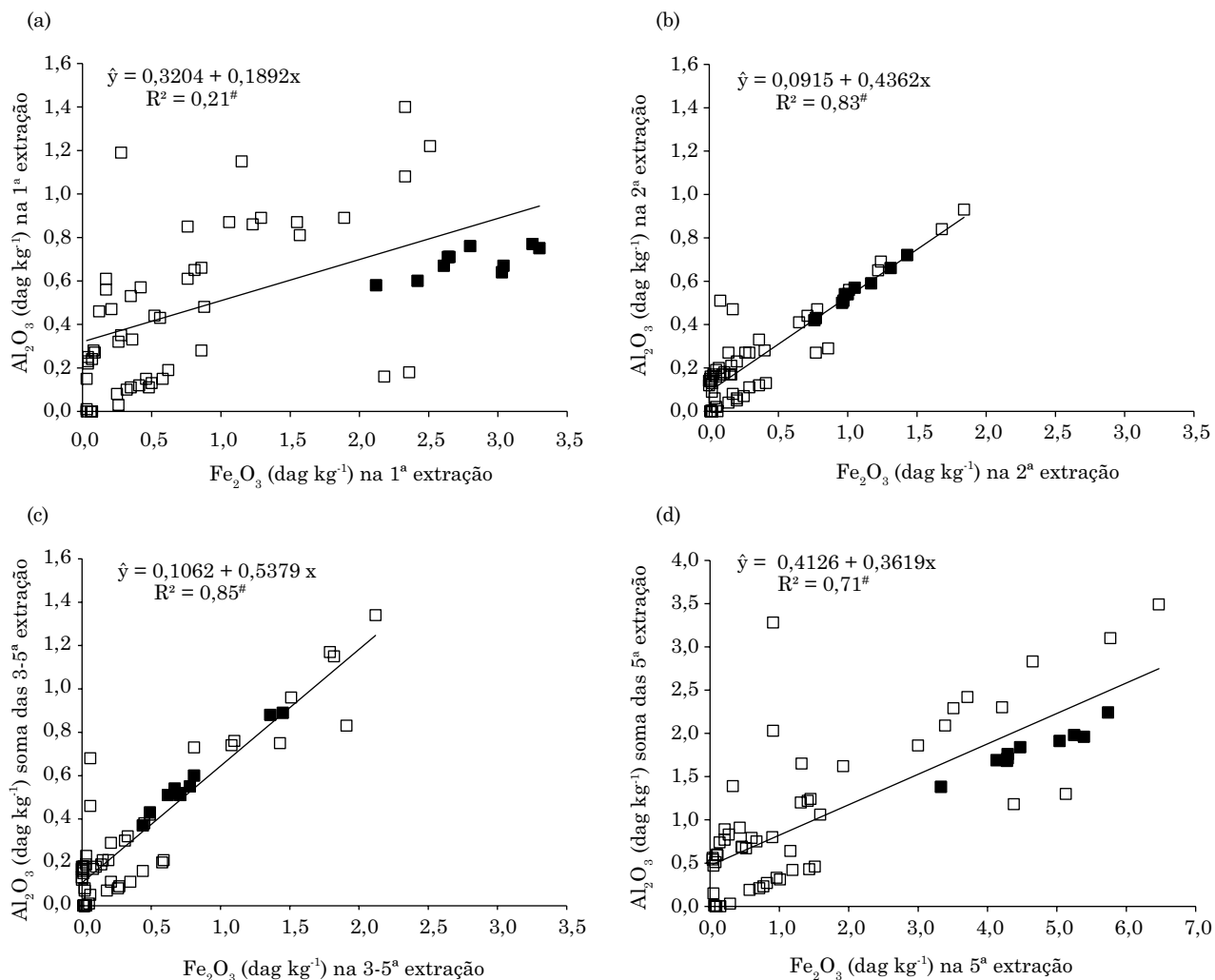


Figura 4. Relação entre os teores de Fe_2O_3 e Al_2O_3 extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) na terra fina seca ao ar: (a) para 1ª extração; (b) para 2ª extração; (c) para soma da 3ª, 4ª e 5ª extração; e (d) para soma de todas as extrações. # significativo a 0,1 %. Marcador sólido: solos vermelhos; e vazio: solos amarelos e cinzas.

complexos organo-Al, uma vez que as relações molares entre Al_{OX} e Si_{OX} e entre Al_{OX} e Fe_{OX} foram inferiores a 2,0 (menores que $0,30 \text{ mol mol}^{-1}$) e bem superiores a $0,33 \text{ mol mol}^{-1}$ (média de $0,86 \text{ mol mol}^{-1}$), respectivamente (Quadro 1).

Com relação ao Si_{DCB} , não foi observada tendência de aumento de seu teor nos horizontes coesos dos solos estudados. Os maiores valores foram obtidos para os horizontes superficiais, principalmente nos Argissolos, ressaltando a importância de sua ciclagem pela vegetação. Resende (1976) descreveu que o DCB extrai Si associado aos óxidos de Fe de melhor cristalinidade, o que foi constatado pelas significativas correlações entre seus valores e as relações $\text{Fe}_{\text{OX}}/\text{Fe}_{\text{DCB}}$, analisando-as por perfil. Essa correlação não foi notada no Argissolo Acinzentado nem nos solos com fragipã, provavelmente em razão de sua

posição topográfica (partes baixas com drenagem deficiente), que promove constante redução das formas de Fe oxidadas e enriquecimento de Si proveniente de solos localizados em cotas superiores. Para os Espodosolos, houve tendência de acúmulo nos horizontes subsuperficiais das formas de Si, extraídas por DCB e oxalato de amônio, conforme observado também para o Al, indicando sua participação na gênese dos fragipãs, porém em formas de baixa cristalinidade.

CONCLUSÕES

Os maiores teores de Fe, Si e, principalmente, Al extraídos por oxalato de amônio nos fragipãs sugeriram que, na gênese desses horizontes, formas

de baixa cristalinidade desses elementos agem como cimentantes químicos.

As dissoluções seletivas não evidenciaram a participação de formas de alta ou baixa cristalinidade de Fe, Si e, ou, Al na gênese dos horizontes coesos em solos dos Tabuleiros Costeiros.

Os Argissolos Amarelos apresentaram goethitas com alta substituição isomórfica de Fe por Al, condizente com o ambiente de forte intemperização, não redutivo e pH ácido, onde esses solos se encontram nos Tabuleiros Costeiros.

A substituição isomórfica de Fe por Al nos óxidos de ferro cristalinos apresentaram relação com o grau de cristalinidade e teor de Fe obtido na primeira extração com o DCB.

AGRADECIMENTOS

À CAPES e ao CNPq, pelo apoio financeiro e pela bolsa de doutoramento *sandwich*. À Aracruz Celulose, pelo apoio aos trabalhos de coleta de solos, especialmente aos doutores Sebastião Fonseca e Sebastião Andrade.

REFERÊNCIAS

- Achá-Panoso L. Latossolo Vermelho-Amarelo de "Tabuleiro" do Espírito Santo: formação, características e classificação [tese]. Recife: Universidade Federal Rural de Pernambuco; 1976.
- Anjos LHC. Caracterização, gênese, classificação e aptidão agrícola de uma seqüência de solos do Terciário na região de Campos-RJ [dissertação]. Itaguaí, RJ: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1985.
- Assallay AM, Jefferson I, Rogers, CDF, Smalley, IJ. Fragipan formation in loess soils: development of the Bryant hydroconsolidation hypothesis. *Geoderma*. 1998;83:1-16.
- Attou F, Braund A. Experimental study of "fragipans" formations in soils: role of both clay dispersion and wetting-drying cycles. *C R Acad Sci*. 1998;326:545-52.
- Brasil. Ministério das Minas e Energia - Secretaria Geral. Pedologia. In: Folhas SF.23/24-Rio de Janeiro/Vitória. Projeto RADAMBRASIL, 1983. p.385-552. (Levantamento de Recursos Naturais, 32).
- Carvalho VS, Ribeiro MR, Souza Júnior VS, Brilhante SA. Caracterização de Espodossolos dos Estados da Paraíba e do Pernambuco, Nordeste do Brasil. *R Bras Ci Solo*. 2013;37:1454-63.
- Cornell RM, Schwertmann U. The Iron Oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. 2nd.ed. Weinheim, Germany: Wiley-VHC Verlag GmbH; 2003.
- Corrêa MM, Ker JC, Barrón V, Torrent J, Curi N, Torres TCP. Caracterização física, química, mineralógica e micromorfológica de horizontes coesos e fragipãs de solos vermelhos e amarelos do ambiente Tabuleiros Costeiros. *R Bras Ci Solo*. 2008;32:297-313.
- Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM. Geologia do Brasil. Texto explicativo do mapa geológico do Brasil e da área oceânica adjacente, incluindo depósitos minerais. Brasília, DF.: 1984.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 3^a.ed. rev. ampl. Brasília, DF: 2013.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Levantamento exploratório-reconhecimento de solos da margem direita do rio São Francisco; Estado da Bahia. Recife: Embrapa-SNLCS/SUDENE-DRN, 1977. (Boletim técnico, 52).
- Filizola HF, Lamotte M, Fritsch E, Boulet R, Araújo Filho JC, Silva FBR, Leprun JC. Os fragipãs e duripãs das depressões dos Tabuleiros Costeiros do Nordeste brasileiro: uma proposta de evolução. *R Bras Ci Solo*. 2001;25:947-63.
- Fitzpatrick RW, Schwertmann U. Al-substituted goethite - An indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. *Geoderma*. 1982;27:335-47.
- Inda Junior AV, Bayer C, Conceição PC, Boeni M, Salton JC, Tonin AT. Variáveis relacionadas à estabilidade de complexos organo-minerais em solos tropicais e subtropicais brasileiros. *Ci Rural*. 2007;37:1301-7.
- Inda Junior AV, Torrent J, Barrón V, Bayer C, Fink JR. Iron oxides dynamics in a subtropical Brazilian Paleudult under long-term no-tillage management. *Sci Agric*. 2013;70:48-54.
- Lima Neto JA, Ribeiro MR, Corrêa MM, Souza Júnior VS, Lima JFWF, Ferreira RFAL. Caracterização e gênese do caráter coeso em Latossolos Amarelos e Argissolos dos tabuleiros costeiros do Estado de Alagoas. *R Bras Ci Solo*. 2009;33:1001-11.
- Mckeague JA, Day JH. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can J Soil Sci*. 1966;46:13-22.
- Mehra JP, Jackson ML. Iron oxides removal from soils and clays by a dithionite-citrate-bicarbonate system buffered with bicarbonate sodium. *Clay Clay Miner*. 1960;7:317-27.
- Moreau AMSS, Costa LM, Ker JC, Gomes FH. Gênese de horizontes coeso, fragipã e duripã em solos do Tabuleiro Costeiro no sul da Bahia. *R Bras Ci Solo*. 2006a;30:1021-30.
- Norfleet ML, Karathanais AD. Some physical and chemical factors contributing to fragipan strength in Kentucky soils. *Geoderma*. 1996;71:289-301.
- Resende M. Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of Central Plateau of Brazil [these]. West Lafayette: Purdue University; 1976.
- Ribeiro LP. Os Latossolos Amarelos do recôncavo Baiano: gênese, evolução e degradação. Salvador: Seplante/CADCT; 1998.
- Rolim Neto FC, Santos MC. Gênese de solo arenoso com lamelas e fragipã no agreste de Pernambuco. *R Bras Ci Solo*. 1994;18:243-53.
- Santos RD, Lemos RC, Santos HG, Ker JC, Anjos LHC, Shimizu SH. Manual de descrição e coleta de solos no campo. 6^a.ed. rev. ampl. Rio de Janeiro: 2013.
- Schwertmann U. The effect of pedogenic environments on iron oxides minerals. *Adv Soil Sci*. 1985;1:171-200.

Siqueira JDP, Lisboa RS, Ferreira AM, Souza MFR, Araújo E, Lisbão Júnio L, Siqueira MM. Estudo ambiental para os programas de fomento florestal da Aracruz Celulose S.A. e extensão florestal do Governo do Estado do Espírito Santo. Floresta. 2004; 34:3-67.

Torrent J, Schwertmann U, Barrón V. The reductive dissolution of synthetic goethite and hematite in dithionite. Clay Miner. 1987;22:329-37.

Universidade Federal de Viçosa - UFV. Caracterização de solos e avaliação dos principais sistemas de manejo dos tabuleiros costeiros do Baixo Rio Doce e das Regiões Norte do Estado do Espírito Santo e sua interpretação para uso agrícola. Viçosa, MG: 1984. (Relatório Convênio 545/81).

Vieira JM, Romero RE, Ferreira TO, Assis Júnior RN. Contribuição de material amorfo na gênese de horizontes coesos em Argissolos dos Tabuleiros Costeiros do Ceará. R Ci Agron. 2012;43:623-32.