



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DO SOLO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SOLOS E NUTRIÇÃO DE PLANTAS

LEO JAKSON DA SILVA MOREIRA

CARACTERIZAÇÃO DE SOLOS, CONCREÇÕES E NÓDULOS FERRUGINOSOS
EM UMA TOPOSSEQUÊNCIA NA CHAPADA DO APODI - CE

FORTALEZA

2012

LEO JAKSON DA SILVA MOREIRA

**CARACTERIZAÇÃO DE SOLOS, CONCREÇÕES E NÓDULOS FERRUGINOS
EM UMA TOPOSSEQUÊNCIA NA CHAPADA DO APODI - CE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Agronomia. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Espíndola Romero.

FORTALEZA

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

-
- M836c Moreira, Leo Jakson da Silva.
Caracterização de solos, concreções e nódulos ferruginosos em uma topossequência na Chapada do Apodi - Ce / Leo Jakson da Silva Moreira. – 2012.
76 f. : il., color., enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias, Departamento de Ciências do Solo, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Solos e Nutrição de Plantas, Fortaleza, 2012.
Área de Concentração: Solos e Nutrição de Plantas.
Orientação: Prof. Dr. Ricardo Espíndola Romero.
Coorientação: Prof. Dr. Tiago Osório Ferreira.
1. Óxidos de ferro. 2. Solos calcários. 3. Paleoclimas. I. Título.

LEO JAKSON DA SILVA MOREIRA

**CARACTERIZAÇÃO DE SOLOS, CONCREÇÕES E NÓDULOS FERRUGINOSOS
EM UMA TOPOSSEQUÊNCIA NA CHAPADA DO APODI - CE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Agronomia. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Espíndola Romero.

Aprovada em: ____/____/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ricardo Espíndola Romero – Orientador
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Tiago Osório Ferreira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^a. Dr^a. Cristiane Valéria de Oliveira
Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

AGRADECIMENTOS

A Deus por todas as suas belas criações e a oportunidade de apreciá-las.

A família Moreira e Silva no qual tenho como exemplo de vida em todos os aspectos da minha vida.

A Francisco Jamil Moreira e Angela Maria da Silva, com o qual partilharam todos os momentos de dificuldades e alegrias, sempre me apoiando em todas as decisões corretas e as que eram incorretas eles puxavam a minha orelha.

Ao Prof Ricardo Espíndola Romero, por me direcionar na UFC no estudo de gênese do solo.

A Professora Cristiane Oliveira por ter aceitado o convite para participação na banca.

Ao Prof Raimundo Nonato de Assis Júnior, por me direcionar no estudo da ciência do solo e as suas relações práticas; ao Prof Tiago Osório Ferreira, pelas sugestões durante a minha vida acadêmica na UFC.

Aos Professores Maurício Fontes, Carlos Schaeffer, Liovando Costa e Julio Cesar da UFV que contribuíram para o meu aprendizado durante a minha estadia em Viçosa - MG. Aos Funcionários do departamento de solos da UFV, em especial ao Geraldo Robésio e Mario Sergio, por colaborar com minhas análises por meio de críticas, sugestões e logística.

Aos amigos do mestrado 2010.1 (Daniel, Stella, Isabel, Edineide, Ailton, Augusto, Priscilla, José Filho e Carol) pela amizade e cooperação acadêmica e aos amigos Régis, Wilson, Juliana, Emanuel, Thalles, Bruno, Ana Paula, Maria, Jordânia, Aridiano e a todos em geral que fizeram parte desta caminhada.

Aos amigos que fiz durante minha passagem na UFV, em especial Natalia Aragão, Lorena Abdalla e Karol Delpulpo e aos demais Maola Monique, Henrique Payé, Renato Veloso, Bruno Toríbio, Mario Sergio, José Luiz, Patrick Bromatti, Marco Maurici, Luiz Santos, Mateus Borges e outros que de uma maneira ou de outra foram pessoas que acreditaram e acreditam na minha pessoa.

A Capes – Reuni pela concessão da bolsa de mestrado e ao PROCAD pelo auxílio durante o período que estudei em Viçosa – MG.

A Camila Campos Lopes minha namorada, companheira e noiva que durante muito tempo acreditou em mim, em todos os meus esforços e sempre me colocou pra frente.

RESUMO

Os solos da Chapada do Apodi – CE expressam um grande potencial para uso na agricultura irrigada. São solos férteis quando comparado com outros solos do Brasil, apresentam relevo plano e parte deste possuem grau de drenagem de boa a moderada. No entanto, alguns aspectos são de interesse por parte dos pesquisadores no âmbito da Ciência do Solo, quanto a sua gênese e a presença de nódulos nestes solos. Visando aumentar a base de dados é necessário que se faça uma caracterização química e mineralógica dos solos e nódulos encontrados neste ambiente. Cinco perfis (P1, P2, P3, P4 e P5) de solos encontrados em uma topossequencia desenvolvidos de calcário da formação Jandaíra foram estudados. Utilizaram-se de análises químicas como o ataque total, ataque sulfúrico, DCB e difração de raios – X para obtenção de dados para que fosse possível estabelecer relações para a compreensão da gênese dos solos e nódulos. Os solos, de maneira geral apresentam teores uniformes de ferro e titânio, não sendo notadas grandes diferenças entre horizontes e perfis. No entanto, as diferenças existentes, destacam o P5 dos demais perfis, sendo este de maior profundidade, maior teor de ferro e titânio, representando um maior grau de intemperismo expresso pela menor relação entre os teores de silício e alumínio (Ki). A distribuição uniforme nos teores de titânio em todos os perfis indicam que estes solos foram formados *in situ*. Os principais minerais encontrados nos solos são caulinita e mica – ilita. Os nódulos apresentaram elevados teores de ferro, no entanto, não foram notadas relação inversa entre o teor de ferro e o tamanho das concreções. Os teores de titânio no solo e nas concreções quando somados e comparados entre perfis apresentaram-se quimicamente semelhantes, evidenciado a formação das concreções *in situ*. Os principais minerais encontrados nos nódulos e concreções foram caulinita, quartzo, goethita, hematita, anatásio e rutilo. A micromorfologia dos nódulos e concreções indicam que as mesmas estão em processos de degradação.

Palavras chave: Óxidos de ferro. Solos calcários. Paleoclimas.

ABSTRACT

The soils of the Apodi Plateau - EC express a great potential for use in irrigated agriculture. Fertile soil are compared to other soil from Brazil, and have flat terrain feature of this degree of drainage good to moderate. However, there is some interest from researchers in the field of Soil Science, as its genesis and the presence of nodules in these soils. Aiming to increase the database is necessary to make a chemical and mineralogical characterization of soils and nodules found in this environment. Five profiles (P1, P2, P3, P4 and P5) found in a soil toposequence developed from calcareous Jandaíra were studied. Was used for chemical analyzes as full attack, sulfuric acid, and DCB-ray diffraction X - to obtain data to make it possible to establish relationships for understanding the genesis of soils and nodules. The soils generally have uniform levels of iron and titanium, is not noticed big differences between horizons and profiles. However, the differences, P5 differ from those of other profiles, which is of greater depth, more iron and titanium, representing a greater degree of weathering expressed by the lower ratio between the contents of silicon and aluminum (Ki). The concentration of titanium is present in all profiles uniform evidence indicating that these soils were formed *in situ*. The main minerals found in soil are kaolinite and muscovite - illite. The nodules had high levels of iron, however, there were no inverse relationship between the iron content and size of concretions. The titanium content in soil and concretions when summed and compared to profiles showed similar chemically, evidenced the formation of concretions *in situ*. The main minerals found in nodules and concretions were kaolinite, quartz, goethite, hematite, anatase and rutile.

Keywords: Iron oxide. Soils calcareous. Paleoclimates

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	REVISÃO DE LITERATURA	9
2.1	Rochas calcárias	9
2.2	Solos derivados de rochas calcárias	10
2.3	Óxidos de ferro	11
2.4	Concreções e nódulos	13
3	MATERIAL E MÉTODOS	15
3.1	Caracterização geral da área de estudo	15
3.1.1	<i>Geologia</i>	15
3.1.1.1	<i>Formação Açú</i>	15
3.1.1.2	<i>Formação Jandaíra</i>	17
3.2	Seleção e coleta dos solos, concreções e nódulos	18
3.3	Análises químicas	19
3.3.1	<i>Ataque sulfúrico</i>	19
3.3.2	<i>Ataque total (HCl + HF + HNO₃)</i>	20
3.3.3	<i>Extração com ditionito citrato bicarbonato de sódio e oxalato de amônio</i>	21
3.4	Análise Mineralógica	22
3.5	Análise micromorfológica	22
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
4.1	Caracterização química e mineralógica dos solos e das rochas	24
4.1.1	<i>Ataque total em rochas calcárias e no solo</i>	24
4.1.2	<i>Ataque sulfúrico</i>	30
4.1.3	<i>Ditionito e oxalato na fração argila</i>	35
4.1.4	<i>Mineralogia da fração argila</i>	40
4.2	Caracterização química, mineralógica e micromorfológica dos nódulos e concreções	44
4.2.1	<i>Ataque total</i>	44
4.2.2	<i>Elementos extraídos por ditionito e oxalato nos nódulos e concreções</i>	54
4.2.3	<i>Mineralogia dos nódulos e concreções</i>	57
4.2.4	<i>Micromorfologia dos nódulos e concreções</i>	63
5	A EVOLUÇÃO DOS SOLOS NA CHAPADA DO APODI – CE	67

6	CONCLUSÕES	69
	REFERÊNCIAS	70

1 INTRODUÇÃO

A Chapada do Apodi apresenta-se como uma superfície tabular e elevada localizada na divisa entre os Estados do Ceará e do Rio Grande do Norte, possuindo rochas do tipo sedimentar, constituídas, principalmente, por calcários e arenitos.

O calcário, pertencente à Formação Jandaíra, encontra-se na camada superior, no lado cearense da chapada, dando origem a uma diversidade de solos, os quais possuem cores vermelhas, avermelhadas, textura argilosa, argilas de atividade alta e baixa. Tais solos geralmente apresentam características agronômicas favoráveis às práticas agrícolas, no entanto, possuem concreções e nódulos ferruginosos distribuídos desde a superfície até as camadas mais profundas dos mesmos.

A presença de nódulos e concreções nos solos é de ocorrência comum nos solos da Chapada do Apodi, causando muitas vezes o impedimento físico ao crescimento das raízes das plantas e a redução do volume de solo explorado pelos vegetais.

A presença de concreções e nódulos nos solos da Chapada do Apodi levanta discussões sobre as possíveis condições climáticas existentes no local durante a formação destes solos, tendo em vista que as condições climáticas atuais, como clima semiárido, não favorecem a formação de plintita, nódulos e concreções. Questionamentos são feitos sobre a possível gênese dos solos, concreções e nódulos e sobre se estes foram formados *in situ* ou em outra região e posteriormente foram transportados para a posição atual.

Portanto, o presente trabalho tem como objetivo realizar um estudo mais detalhado dos solos, concreções e nódulos, encontrados em uma topossequência da Chapada do Apodi – CE, utilizando-se de análises químicas e mineralógicas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Rochas calcárias

As rochas sofrem intemperismo e o produto do mesmo pode ser removido de maneira mecânica ou por solução. O processo de remoção dos produtos de intemperismo é conhecido como erosão e a movimentação desses materiais é chamada de transporte. O conjunto intemperismo e erosão constitui o processo chamado de denudação. Os sedimentos transportados podem eventualmente ser depositados no mar. Nos ambientes marinhos, eles são acumulados, compactados e, pela diagênese, podem formar rochas sedimentares. Movimentos crustais podem levar essas rochas acima do nível do mar e o ciclo então se reinicia (SUGUIO, 1994).

As rochas calcárias são classificadas como rochas sedimentares, sendo sua formação oriunda dos processos de intemperismo físico, químico e biológico que agem sobre os outros tipos de rochas, sejam elas metamórficas, ígneas ou mesmo sedimentares. Tais rochas são formadas pela precipitação química do carbonato de cálcio e outros elementos encontrados na crosta terrestre.

Dentre as rochas sedimentares, o grupo das rochas carbonáticas merece destaque, pois a sua intemperização forma solos que apresentam elevada fertilidade química. Existem vários tipos de carbonatos: calcita e aragonita, sendo que está difere da calcita no sistema de cristalização e possui índices de refração mais altos (CaCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), siderita (FeCO_3), Magnesita (MgCO_3) e ankerita ($[\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2]$). Dentre os componentes das rochas calcárias, a calcita, a dolomita e a aragonita formam mais da metade do volume total de carbonatos na natureza (SUGUIO, 1994).

Calcita e dolomita são os componentes principais em rochas calcárias, entretanto determinadas impurezas podem ocorrer na sua constituição. É comum a presença de feldspatos, micas, grãos de quartzo e óxidos de ferro na constituição de calcários; tais impurezas podem ser evidenciadas pela coloração dos calcários. Algumas rochas apresentam colorações que podem variar de cores cremes, acinzentadas até cores avermelhadas, em resposta à presença dos óxidos de ferro. Os argilominerais, considerados um dos componentes insolúveis dos carbonatos, constituem uma das principais impurezas, sendo que a ilita pode predominar nas rochas carbonáticas (SUGUIO, 1994).

Sabe-se que quanto maior for a pureza das rochas calcárias, maior será a sua taxa de dissolução e menor será a formação dos solos. Os principais produtos da dissolução são os

íons cálcio (Ca^{2+}) e carbonato (CO_3^{-2}), sendo que a maior parte dos íons Ca^{2+} estará em solução, sendo, portanto, carregados pelas águas das chuvas e lixiviados, não contribuindo para o processo de formação de solos (HENDRICKS, 1999 apud OLIVEIRA, 1999).

Mee, Bestland e Spooner (2004) mostram que uma quantidade média de 7,3% de resíduos no material calcário, são necessários 25,4 metros de rocha para a formação de 1,5 m de solo. O mesmo autor mostra que com um teor de resíduo insolúvel de 0,15% são necessários no mínimo 130 metros de material calcário para a formação de 1,5 m de solo.

Entre os resíduos insolúveis, o componente mais frequentemente encontrado é a sílica, sendo mais comum sob a forma de quartzo; são mais raros: sulfetos (pirita), sulfatos (gipsita), apatita, hematita e magnetita (SUGUIO, 1994). Sobrinho (1979), estudando solos desenvolvidos de rochas calcárias na Chapada do Apodi, usando difratometria de raios X, encontrou a muscovita como sendo a principal impureza na constituição desta rocha.

2.2 Solos derivados de rochas calcárias

Diversos trabalhos mostram que diferentes classes de solos podem ser formadas a partir de rochas calcárias. Sans, Demattê e Carvalho *et al.* (1979), estudando uma catena desenvolvida de rochas calcárias pertencentes à Série Bambuí (Formação Carrancas) na região de Sete Lagoas, estado de Minas Gerais, encontraram os seguintes solos: Terra Roxa Estruturada similar eutrófica pouco profunda (840 m, Argissolo), Terra Roxa Estruturada (810 m, Nitossolo) e Latossolo Vermelho Amarelo (área mais rebaixada, Latossolo).

Souza, Ribeiro e Ferreira (1993), caracterizando alguns solos sobre calcários em terras do projeto Baixio de Irecê, na Bahia, classificaram seis perfis de solo, sendo estes: Podzólico Amarelo eutrófico latossólico A fraco (Argissolo), Podzólico amarelo Tb eutrófico A moderado (Argissolos), Cambissolo Tb eutrófico A moderado (Cambissolo), Cambissolo Ta eutrófico carbonático A moderado (Cambissolo), Cambissolo vértico carbonático A moderado (Cambissolo) e Vertissolo A moderado (Vertissolos).

Na Chapada do Apodi, onde há calcários da Formação Jandaíra como material de origem, Alencar (2002) classificou três perfis: Argissolo Vermelho eutrófico latossólico, Latossolo Vermelho eutrófico câmbico e Cambissolo Háptico Tb eutrófico latossólico.

Mota *et al.*, (2007) estudou três perfis de solos na Chapada do Apodi, no lado pertencente ao Estado do Rio Grande do Norte, e encontrou as seguintes classes de solos: Cambissolo Háptico Ta eutrófico típico, Latossolo Vermelho-Amarelo eutrófico argissólico e Argissolo Vermelho distrófico arênico foram os solos encontrados por este autor.

Os solos desenvolvidos da rocha calcária tendem a ter pH em água próximo da neutralidade, alta soma de bases, capacidade de troca catiônica (CTC) com o predomínio de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , geralmente apresentam caulinita e mica como os principais argilominerais (SANS, DEMATTÊ, CARVALHO, 1979; SOUZA, RIBEIRO, FERREIRA, 1993; MUGGLER *ET AL.*, 1996; OLIVEIRA, 1998).

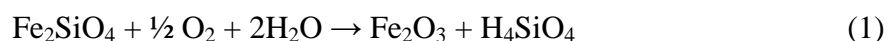
Em solos desenvolvidos de calcário também é comum a ocorrência de horizontes com a presença de cascalhos, geralmente constituídos de concreções ferruginosas, sendo que estas concreções tendem a aumentar em profundidade (SOUZA; RIBEIRO; FERREIRA, 1993). Além disso, esses solos geralmente apresentam elevados teores de argila nos horizontes subsuperficiais, com conteúdos acima de 350 g.kg^{-1} , segundo Sans, Demattê e Carvalho (1979) e apresentam cores variando desde amareladas a avermelhadas (OLIVEIRA, 1999; ALENCAR, 2002; MOTA *et al.*, 2007).

A cor desses solos apresenta matizes que variam de 2,5YR a 7,5YR, sendo assim influenciados pela presença de óxidos de ferro (hematita e goethita). Quando se encontra goethita como único óxido de ferro, os matizes encontrados nos solos indicam a ocorrência de cores amareladas (matiz maior que 7,5 YR); já solos avermelhados e vermelhos (matiz menores ou igual 7,5 YR) evidenciam maiores teores de hematita (FERNADES *et al.*, 2004; OLIVEIRA *et al.* 1998).

2.3 Óxidos de ferro

O ferro é o quarto elemento químico em abundância na crosta terrestre, representando também um dos elementos de maior presença em muitos minerais que compõem as rochas, e as que possuem o maior conteúdo de Fe são as de origem ígnea. Dentre os minerais ricos em ferro que constituem as rochas ígneas recebem destaque os grupos das olivinas, augitas, hornblendas e biotitas (CHESWORTH, 2008).

O intemperismo das rochas e dos minerais permite a liberação de íons, dentre eles o ferro, encontrado em muitos minerais, na maioria das vezes na sua forma reduzida (Fe^{2+}). Dentre os minerais nos quais o ferro está na forma reduzida, tem-se como exemplo a faialita (Fe_2SiO_4). Este mineral, quando exposto a condições diferentes do qual foi formado, sofre um processo de intemperização, como mostrado a seguir (equação 1):



O resultado final deste processo é a alteração total da faiárita com a formação de hematita (Fe_2O_3) e ácido silícico; tal reação envolve um processo de hidrólise do mineral com a oxidação do ferro e formação de óxido de ferro.

Os óxidos de ferro, termo aqui empregado para óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de ferro, são o resultado final do processo de intemperismo que ocorre nos minerais que contém ferro. Os óxidos de ferro são encontrados em grandes quantidades na natureza e são os mais abundantes óxidos metálicos presentes nos solos, sendo um dos principais grupo de minerais presentes em solos tropicais altamente intemperizados (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989). Estes minerais estão presentes em solos sob diferentes condições climáticas, em uma ou mais formas e em diferentes níveis de concentração (0,1 – 50%) (SAMBATTI *et al.*, 2002).

Os óxidos de ferro podem ser primários, como a magnetita (Fe_3O_4), encontrada com frequência na fração silte e areia de alguns solos, ou ainda, minerais secundários, que são resultado do intemperismo de minerais primários ricos em ferro (FERREIRA *et al.*, 2003). Nestes casos, o ferro passa da forma divalente (Fe^{2+}) para a trivalente (Fe^{3+}), conferindo aos solos cores que variam do amarelo ao vermelho (SCHWERTMANN, 1991 apud SAMBATTI *et al.*, 2002).

Os óxidos de ferro, principalmente hematita e goethita, estão intimamente relacionados aos fenômenos de estruturação e agregação dos solos, podendo conferir-lhes características, tais como maior permeabilidade à água e maior resistência à erosão; podem ainda estar vinculados a outras propriedades dos solos como cor, fixação e disponibilidade de fósforo e metais pesados. Dentre essas, a cor mostra-se como a mais visível e é utilizada para caracterizar e diferenciar os solos (CORREA *et al.*, 2008).

Segundo Pereira e Anjos (1999), os óxidos de ferro no solo são em sua maioria, produtos de neoformação provenientes da alteração de sedimentos e materiais do solo. Esses óxidos formam-se sob influência de diversos fatores ambientais (temperatura, umidade, teor de matéria orgânica, pH e outros) e devido a isto, refletem as condições de pedogênese sob os quais foram cristalizados.

Durante o processo de transformação do ferro divalente (Fe^{2+}) para a forma trivalente (Fe^{3+}), ocorre acúmulo de ferro no solo, pois este tende a se precipitar no solo e sua mobilidade é reduzida na condição de ambiente aeróbio. Presente na forma reduzida, o íon Fe^{2+} é solúvel e se movimenta facilmente no solo; sendo parte perdida e parte precipitada na forma de óxidos em locais onde a oxigenação é maior, ou no solo quando as condições

passam de redutoras a oxidantes. A continuidade desta precipitação leva a formação das concreções (MOREIRA; OLIVEIRA, 2008).

2.4 Concreções e nódulos

Os íons Fe^{2+} e Mn^{2+} apresentam elevada solubilidade e passam a se movimentar facilmente no perfil do solo; sendo que parte destes íons encontra-se na solução do solo e os mesmos são perdidos via lixiviação. Entretanto uma parte destes tende a se precipitar na forma de óxidos de ferro e manganês, em locais de aeração, ou no solo, quando as condições passam de redutoras a oxidantes (OLIVEIRA, 1999). A medida que ocorre precipitação dos óxidos de ferro e manganês tem início a formação da plintita.

A plintita é um material constituído da mistura de argila, pobre em carbono orgânico e rica em ferro, ou ferro e alumínio, com grãos de quartzo e outros minerais. Ocorre comumente sob a forma de mosqueados vermelhos, vermelhos-amarelados e vermelhos escuros, com padrões usualmente laminares, poligonais ou reticulados. A plintita não endurece irreversivelmente como resultado de um único ciclo de umedecimento e secagem. No solo úmido a plintita é macia, podendo ser cortada com a pá (EMBRAPA, 2006). A medida que ocorre o endurecimento da plintita esta vem a formar a petroplintita.

A petroplintita é um material proveniente da plintita, que sob efeito de ciclos repetitivos de umedecimento seguidos de ressecamento acentuado, sofre consolidação vigorosa, dando lugar à formação de nódulos ou concreções ferruginosas (“ironstone”, concreções lateríticas, canga, tapanhoacanga) de dimensões e formas variadas (laminar, nodular, esferoidal ou em forma alongada, posicionadas na vertical ou irregularmente) individualizadas ou aglomeradas (EMBRAPA, 2006).

Segundo Eswaran *et al.* (1990) apud (OLIVEIRA, 2008), quando há uma periodicidade no suprimento de ferro há formação de concreções (estrutura interna concêntrica) e, quando houver um suprimento contínuo, há formação de nódulos (estrutura interna difusa). Brewer (1976) definiu os corpos ferruginosos em nível de estudo micromorfológico do solo, como nódulos e concreções. Os nódulos são corpos cuja “fábrica” interna é indiferenciada; enquanto as concreções geralmente com “fábrica” interna diferenciada em um arranjo concêntrico, em torno de um ponto, uma linha, ou mesmo um plano.

A formação de concreções envolvendo óxidos de ferro e manganês relativamente concentrados em relação à matriz do solo é comum. Normalmente as concreções ocorrem em

solos hidromórficos ou naqueles que já experimentaram hidromorfismo durante sua formação, ou seja, solos que possuem ou já possuíram problemas de drenagem interna (OLIVEIRA, 1999).

Em ambientes com problemas relacionados à drenagem, o ferro e o manganês, são mais sensíveis ao potencial redox. Tais elementos são mobilizados pela redução e, posteriormente, concentrados sob várias formas, entre as quais os mosqueados e as concreções são as mais comuns (SCHWERTANN; FANNING, 1976).

Os aspectos que diferenciam de maneira marcante as concreções encontradas no solo são a sua constituição química (teores de ferro e manganês) e a distribuição destas dentro do perfil do solo. As formas das concreções formadas no solo não são iguais, pois estas podem diferir em vários aspectos: cor, tamanho, composição química e quantidade no perfil do solo (SCHWERTANN; FANNING, 1976).

O conteúdo de manganês, de forma geral, encontra-se diretamente relacionado com o tamanho da concreção (PHILLIPE *et al.*, 1972; SCHWERTMANN; FANNING, 1976; UZOCHUKWU; DIXON, 1986; SANZ *et al.*, 1996). No entanto, Oliveira *et al.* (2001), estudando concreções ferruginosas em solos desenvolvidos de calcário no norte de Minas Gerais, não encontraram relação direta entre o maior diâmetro e os teores de manganês nas concreções.

Alguns trabalhos mostram que os teores de ferro nas concreções apresentam comportamento inverso ao do manganês, sendo que o conteúdo de ferro apresenta maiores teores nas concreções quando estas apresentam os menores diâmetros (PHILLIPE *et al.*, 1972; SCHWERTMANN; FANNING, 1976; UZOCHUKWU; DIXON, 1986; SANZ *et al.*, 1996; OLIVEIRA *et al.*, 2001; TIMOFEEVA, 2008).

A goethita é o principal óxido de ferro encontrado em concreções de ferro e manganês de diferentes tamanhos, outros minerais também estão presentes, tais como mica, caulinita e quartzo (ZHANG; KARATHANASIS, 1997).

Em nódulos de manganês na região do Texas Alabana, Uzochukwu e Dixon (1986) encontraram com principais óxidos de manganês a lithiophorita, birnessita e a presença de mineral do tipo 1:1, a caulinita.

Soares (1980), estudando algumas concreções e nódulos da Chapada do Apodi – CE, encontrou goethita, quartzo e caulinita com principais minerais nestas concreções; no entanto, o mesmo autor, estudando concreções e nódulos do município de Viçosa – MG, encontrou como principais minerais a hematita, a goethita e o quartzo.

Oliveira (1998), estudando concreções e nódulos de vertissolos e latossolos da região norte do estado de Minas Gerais, encontrou a goethita como principal óxido de ferro e a lithiophorita com principal óxido de manganês. Após tratamento para desferrificação, foram encontrados caulinita, quartzo e minerais do tipo 2:1 nas amostras de concreções e nódulos.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Caracterização geral da área de estudo

A Chapada do Apodi localiza-se na divisa entre os estados do Ceará e do Rio Grande do Norte. A área da chapada dentro do estado do Ceará compreende um total de 2.146,00 km² (SOUZA; LIMA; PAIVA, 1979), sendo distribuída nos municípios de Alto Santo, Jaguaruana, Limoeiro do Norte, Quixeré e Tabuleiro do Norte (Figura 1).

A Chapada do Apodi - CE está localizada entre as seguintes coordenadas geográficas: 5°39' S e 37° 59' O. O clima, de acordo com a classificação de Köppen, pode ser considerado BSw'h' (clima muito quente e semiárido com estação chuvosa compreendida se atrasando para o outono), com média anual de temperatura 28,5 °C, precipitação média anual da ordem de 722 mm e evapotranspiração em torno de 3215 mm por ano (DNOCS, 2012).

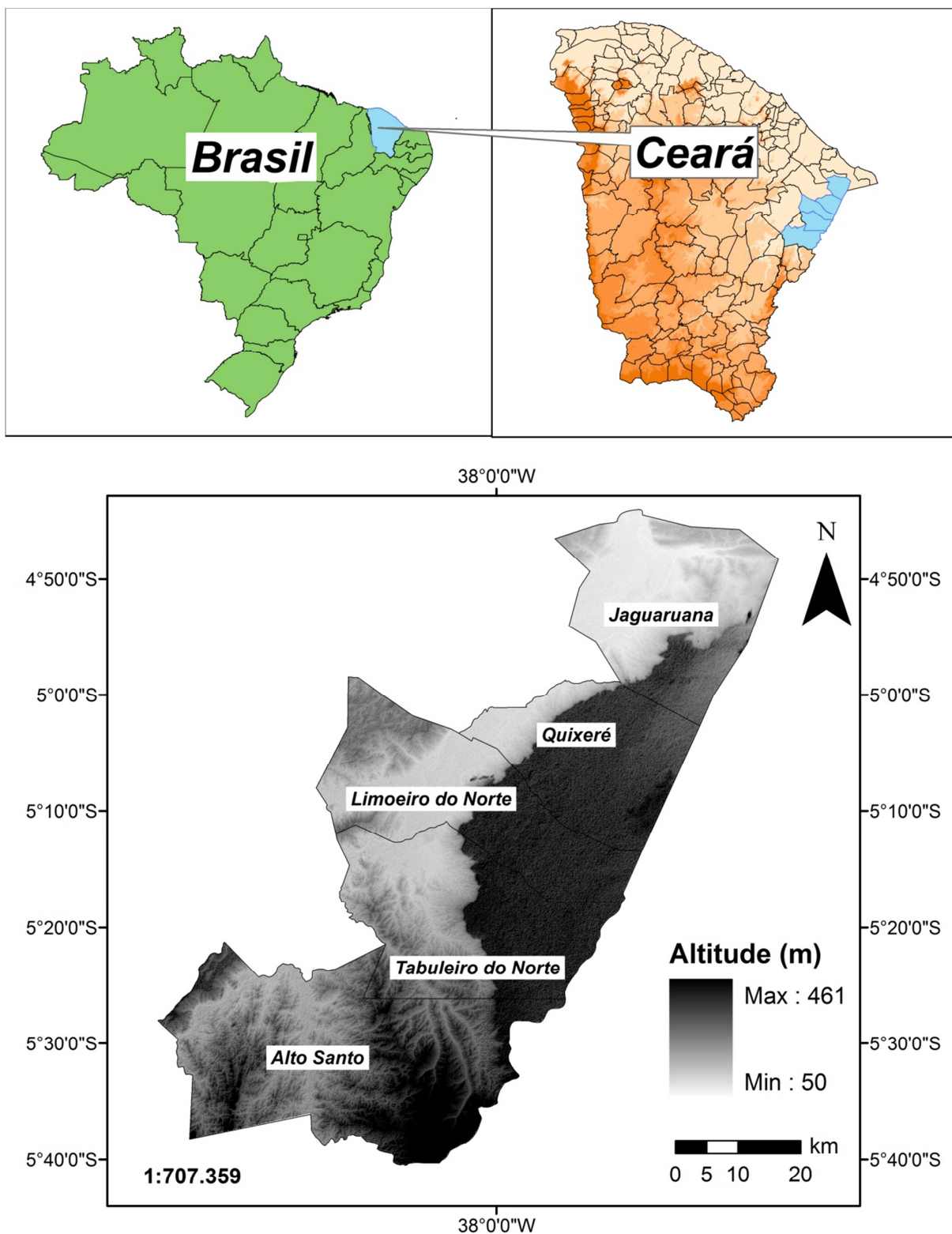
3.1.1 Geologia

Araripe e Feijó (1994) dividiram a estratigrafia Potiguar em três grupos: Areia Branca, constituído pelas Formações Pendência e Alagamar; Apodi, com as Formações Açú, Quebradas e Jandaíra e o terceiro, Grupo Agulha, reunindo as Formações Ubarana, Guamaré e Tibau. Será dada ênfase ao grupo Apodi e as Formações Açú e Jandaíra, por representarem a maior parte da Chapada do Apodi no lado cearense (Figura 2).

3.1.1.1 Formação Açú

Segundo Sampaio e Schaller (1968), a Formação Açú é distribuída em dois membros – um superior, de granulação mais fina e um inferior, mais grosseiro e conglomerático.

Figura 1 – Localização geral da área de estudo.



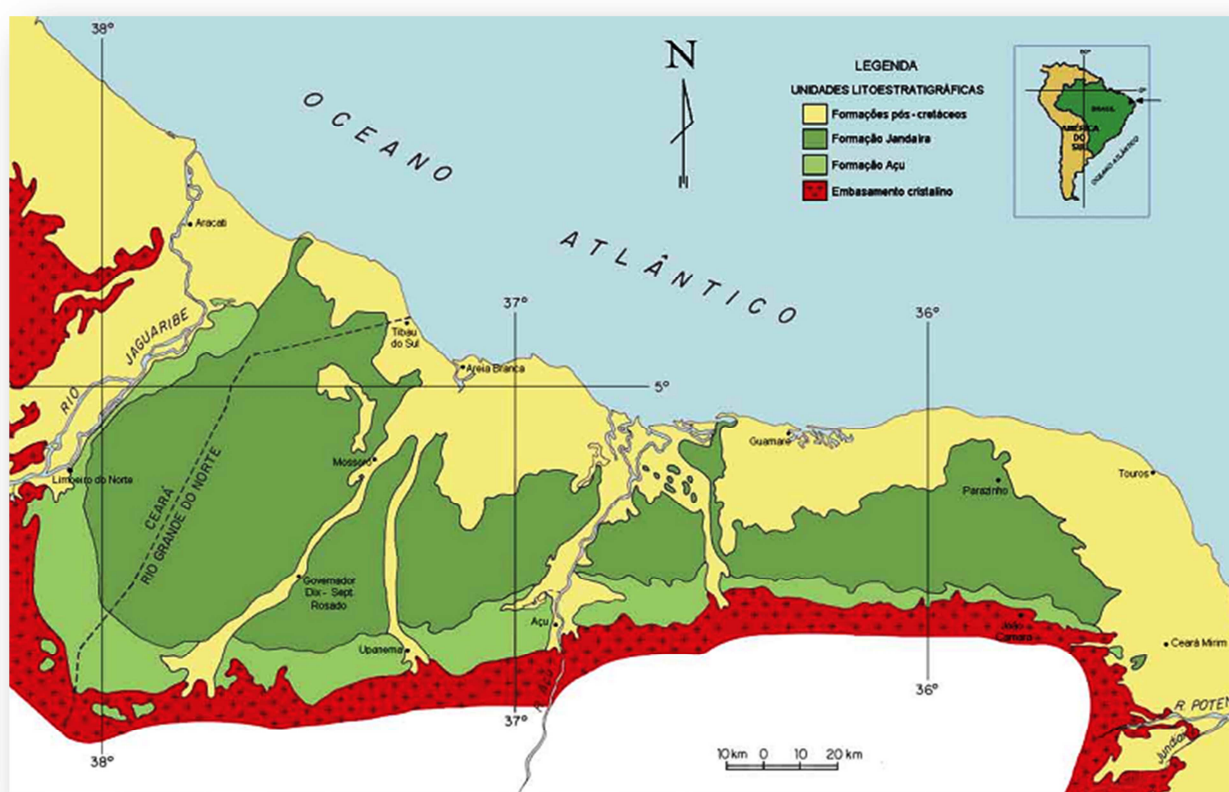
Fonte: O autor.

A camada inferior da Formação Açu é constituída de conglomerados finos de coloração avermelhada, formados de seixos de quartzo em abundante matriz arenosa. Em

direção à camada superior ocorrem intercalações de arenitos finos e silticos, vermelhos e verdes, mal estratificados, argilosos, micáceos e caulíníficos. O membro superior da Formação é composto de argilas vermelhas e esverdeadas e, apresentam grânulos silticos e arenosos associados a nódulos e bancos de calcário (SAMPAIO; SCHALLER 1968).

A Formação Açu é constituída por arenitos médios a muito grossos, possuindo camadas espessas de arenitos finos a grossos, esbranquiçados, intercalados com folhelhos, argilitos e siltitos, especialmente em direção ao topo da Chapada do Apodi (SOUSA, 2002; CASSAB 2003).

Figura 2 - Mapa geológico da Bacia Potiguar emersa.



Fonte: Cassab (2003).

3.1.1.2 Formação Jandaíra

A Formação Jandaíra se caracteriza, tanto em superfície como em subsuperfície, pela predominância de carbonatos marinhos. Ocorrem principalmente calcários creme-claros a esbranquiçados, com textura detrítica, variando de calcarenítica a oolítica. Intercalados, ocorrem camadas arenosas com estratificação cruzada bem desenvolvida (Sampaio; Schaller 1968). Estratigraficamente o calcário está sobre o arenito e consiste de camadas de cor cinza

claro a branca ou amarela de granulação fina a média. Apresentando assim os tipos mais comuns de calcário desta Formação: Calcário com pequenas conchas, nódulo, lajedo, gredoso, calcário arenoso e arenitos calcíferos (JACOMINE; ALMEIDA; MEDEIROS, 1973).

Segundo Cassab (2003), a Formação Jandaíra é composta de uma seção carbonática, sobreposta concordantemente aos arenitos da Formação Açú. É composta por calcarenitos e calcilitos bioclasticos, cujas cores variam do cinza claro ao amarelado.

3.2 Seleção e coleta dos solos, concreções e nódulos

Os solos foram escolhidos após serem feitas visitas a área de estudo e, com o uso de tradagens, notadas diferenças morfológicas relacionadas a cor, profundidade, presença de concreções e textura. Após comparação entre os pontos e verificadas diferenças entre os pontos de tradagens foram abertas as tricheiras.

Os solos da área de estudo estão distribuídos em uma topossequência, tendo sido estes classificados como: P1 - ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Eutrófico abrupático plíntico (ROMERO; JACOMINE; GOMES, 2009); P2 - CAMBISSOLO HÁPLICO Tb eutrófico latossólico (GIRÃO, 2011); P3 - ARGISSOLO VERMELHO - AMARELO Eutrófico abrupático, P4 - CAMBISSOLO HÁPLICO Tb eutrófico latossólico e P5 - ARGISSOLO VERMELHO Eutrófico Abrupático (GIRÃO, 2011). Os dados de cor, cascalho e da fração argila estão apresentados no ANEXO A. A distância entre os perfis P1 e P5 é de 300 m (Figura 3), com diferença de nível inferior a 1%.

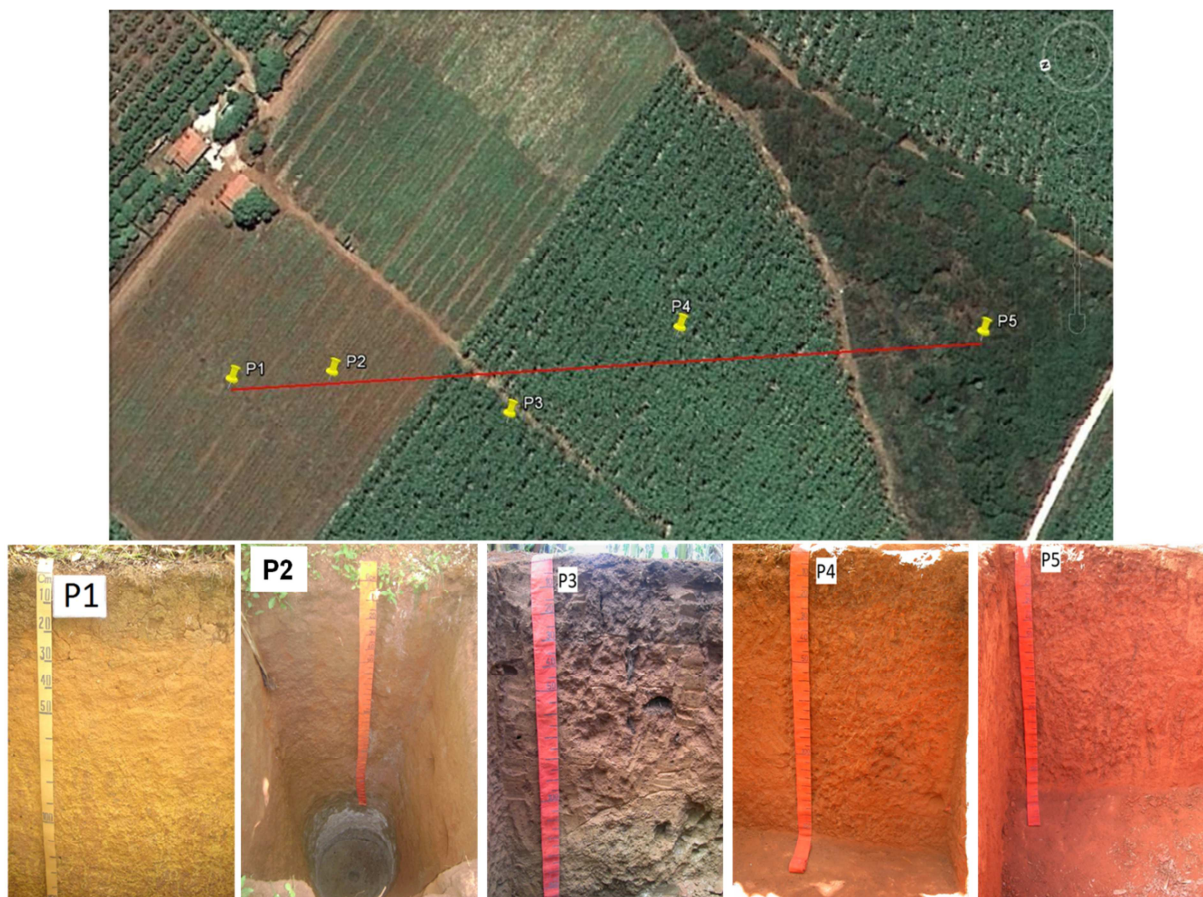
Os nódulos foram selecionados dos horizontes A e B dos cinco perfis de solos, os quais foram separados em três classes com os seguintes tamanhos: C1 de 0,25 a 2 mm; C2 de 2 a 4,76 mm e C3 de 4,76 a 7,9 mm. Para a separação das concreções e nódulos foram utilizadas peneiras que apresentam malhas com aberturas para as respectivas classes de tamanho descritas.

As rochas foram selecionadas nas áreas próximas dos perfis estudados, onde estas foram coletadas em drenos e em áreas que apresentavam material de origem exposto na superfície do solo.

Após a seleção dos nódulos, os mesmos foram deixados por um período de doze horas na presença de uma solução de hexametáfosfato de sódio para a retirada do solo impregnado junto às concreções e nódulos, sendo posteriormente lavados com jatos de água para a remoção total do solo.

Os nódulos depois de selecionados foram quebrados em tamanhos menores e depois macerados em almofariz para maior contato com os extratores.

Figura 3 – Foto retirada por satélite da área onde estão os perfis de solos estudados, com a indicação dos perfis Google Earth (2012)



Fonte: O autor.

3.3 Análises químicas

As análises foram realizadas em triplicatas para posterior remoção de dados discrepantes. Todas as análises foram realizadas nas amostras de solos e concreções, com exceção do ataque sulfúrico nas amostras de concreções. A análise dos elementos contidos nas rochas foi realizada por meio do ataque total.

3.3.1 Ataque sulfúrico

A extração pelo ataque sulfúrico foi realizada na fração terra fina seca ao ar TFSA, utilizando-se amostras dos diferentes horizontes dos cinco perfis de solo. O ácido

sulfúrico foi o agente extrator utilizado para os elementos alumínio, ferro, titânio e manganês. Na extração do silício, após o ataque sulfúrico foi realizada a solubilização da sílica em meio alcalino (IAC, 2009).

Amostras de 0,5 g de terra fina seca ao ar (TFSA), previamente maceradas em almofariz de porcelana, foram transferidas para tubos de ensaio e foram adicionados 10 mL de ácido sulfúrico na proporção 1:1 de ácido e água destilada. Os tubos de ensaio foram transferidos para bloco digestor previamente aquecido, onde permaneceram por um período de uma hora em estado de fervura.

Após aquecimento, as amostras foram deixadas em repouso para esfriar e, em seguida, foram filtradas em papel de filtro de velocidade rápida e transferidas para balão de 100 mL, completando-se o volume com água destilada. O resíduo retido na filtração e usado na extração do silício foi transferido para tubos de ensaio.

Para a extração do silício, os tubos de ensaio com o resíduo receberam um volume de 4 mL de solução de hidróxido de sódio (30% v/v) e foram levados ao bloco digestor para aquecimento durante uma hora em estado de fervura. Em seguida, as soluções dos tubos de ensaio foram transferidas para balões de 100 mL e o volume completado com água destilada.

As concentrações dos elementos Fe, Al, Si, Mn e Ti foram determinadas via espectrofotometria de emissão óptica com plasma induzido (ICP OES).

3.3.2 Ataque total ($HCl + HF + HNO_3$)

Esta extração refere-se à dissolução total das amostras (solos e concreções) por meio de ataque ácido (fluorídrico, clorídrico e nítrico), conforme método proposto pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2011).

As amostras foram pesadas (0,250 g) e colocadas em tubos de teflon. Foram adicionados os ácidos nítrico, clorídrico e fluorídrico nas seguintes proporções: 5, 5 e 7 mL, respectivamente. Após a adição dos ácidos, os tubos de teflon foram fechados e levados a um forno microondas, sendo submetidos a temperaturas de aproximadamente 180 °C e a uma pressão de 30 atm durante um período de 20 minutos para a total digestão das amostras. Em seguida, as mesmas foram transferidas para balões de plástico de 50 mL, onde o volume foi completado com água deionizada.

As concentrações dos elementos Al, Fe, K, Na, Cd, Mn, Ti, Zr, V, P, Ni, Cu, Co, Zn, Cr e Pb foram determinadas via espectrofotometria de emissão óptica com plasma induzido (ICP OES).

3.3.3 Extração com ditionito citrato bicarbonato de sódio e oxalato de amônio

Os nódulos foram macerados e passados em peneiras de malha de 100 mesh para maior contato com o extrator químico, para o solo foi usada a fração argila.

A determinação das formas de ferro bem cristalizadas seguiu o procedimento: foram pesadas amostras com 0,5 g; em seguida, as mesmas foram colocadas em tubos de centrífuga de 50 mL. Foram adicionados 20 mL da solução de citrato de sódio e 2,5 mL de bicarbonato de sódio em cada uma das amostras, as quais foram colocadas em banho-maria à temperatura constante de 80 °C. Foram adicionados 1 g de ditionito de sódio, parcelado em duas alíquotas de 0,5 g. A primeira alíquota de ditionito de sódio foi colocada e agitada manualmente durante 1 minuto e mantida em banho maria por 5 minutos, posteriormente esse tempo foi adicionada a segunda alíquota do ditionito de sódio, após as amostras foram colocadas em banho maria por 15 minutos à temperatura de 80 °C, sendo agitada durante este tempo. Após o tempo de 15 minutos, foram adicionados 5mL da solução de cloreto de sódio saturada e levadas à centrifuga a 3.000 rpm por 5 min para a obtenção do extrato. Este foi colocado em balão volumétrico de 100 mL e foi adicionada água deionizada para completar o volume, sendo esta a primeira extração. O mesmo procedimento foi repetido mais quatro vezes para a extração total dos óxidos de ferro (IAC, 2009).

A extração e quantificação dos teores de ferro mal cristalizados seguiu o seguinte procedimento: foram pesados 0,250 g de concreções e transferidos para tubos de centrífuga (estes foram cobertos com papel alumínio, pois a reação com a solução TAMM deve ocorrer na ausência de luz). Adicionou-se 25 mL da solução TAMM (oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ + ácido oxálico 0,2 mol L⁻¹ a pH 3) nos tubos de centrífuga e estes foram agitados em mesa agitadora por um período de quatro horas. Após agitação, estes foram centrifugados a 1000 rpm por um período de 10 minutos; o sobrenadante foi armazenado em balões de vidro de 100 mL, que tiveram seus volumes completados com água deionizada (IAC, 2009).

As concentrações dos elementos Al, Fe, P, Mn, Cu, Zn e Cr foram determinadas via espectrofotometria de emissão óptica com plasma induzido (ICP OES).

3.4 Análise Mineralógica

A caracterização dos solos e concreções por meio de difratometria de raios-X foi realizada no Laboratório de Mineralogia do Solo do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa.

O aparelho utilizado da marca PanAnalytical, modelo X'pert PRO, com tubo ânodo de cobalto. A velocidade de varredura foi de $0,02^\circ (2\theta) \text{ s}^{-1}$ de emissão e recepção de raios - X em um intervalo de leitura entre 4° e $70^\circ (2\theta)$.

Foram feitos tratamentos nas amostras de argila e nódulos. Na fração argila, estas foram lidas em amostras naturais (sem tratamento). Após a leitura da argila natural, estas foram submetidas à remoção dos óxidos de ferro e posterior tratamento com saturação por K^+ e Mg^{2+} . Após a leitura das amostras saturadas, estas foram submetidas a aquecimentos a temperaturas de 350 e 550 °C para as amostras saturadas com potássio enquanto a amostra saturada com magnésio recebeu tratamento com glicerol.

O tratamento com ditonito citrato bicarbonato de sódio (DCB) foi utilizado para a desferrificação de óxidos de ferro encontradas nos solos e nos nódulos e concentração de silicatos (IAC, 2009).

O tratamento para concentração dos óxidos de ferro foi realizado de acordo com método proposto por Kampf e Schwertamn (1982) e adaptado por IAC (2009).

Os minerais encontrados na fração argila dos solos e concreções foram identificados pela distância entre os planos atômicos conforme a lei de Bragg (Whiting; Allardice, 1986) encontrados na tabela de minerais de argila e associação de rochas (CHEN, 1977).

3.5 Análise micromorfológica

As amostras para caracterização micromorfológica foram coletadas em caixas de papelão com as dimensões de 6 x 10 x 3 cm, de maneira a preservar sua estrutura original. Estas foram secas em estufa a uma temperatura controlada de 40 °C durante quinze dias e após esse período foram impregnadas utilizando-se, para um volume final de 1 litro, uma mistura de 740 ml de resina poliéster, 260 ml de estireno, 37 gotas de catalisador e 6 gotas de pigmento ultravioleta. As amostras foram colocadas em câmaras de vidro com bombas de vácuo para aumentar a velocidade de impregnação das amostras.

Após secagem a temperatura ambiente, as amostras foram cortadas em blocos menores para melhor desbaste e confecção das lâminas. Depois de cortadas os blocos em lâminas espessas, procedeu-se o desbaste, até atingir a espessura de 25 μm onde nesta espessura tem-se a melhor identificação das microfeições do solo. As lâminas foram descritas conforme Bullock *et al.* (1985), onde são empregadas as terminologias usadas pela União Internacional de Ciência do Solo elaborada pela subcomissão de Micromorfologia do Solo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização química e mineralógica dos solos e das rochas

4.1.1 Ataque total em rochas calcárias e no solo

Os teores dos elementos determinados em algumas rochas calcárias apresentam variações elevadas entre as cinco amostras analisadas (Tabela 2). Pode-se observar que, ferro, titânio e zircônio apresentaram variações entre os teores máximos e mínimos de 298, 273 e 330%, respectivamente. Os teores de ferro e titânio em material calcário estudados por Bellanca *et al.* (1996) apresentaram teores variando de 0,1 a 0,28 g kg⁻¹ e 0,2 a 0,5 g kg⁻¹, respectivamente, na região da Sicília na Itália. Os teores de Fe, Mn e K foram semelhantes aos encontrados por Alencar (2002) estudando o mesmo material de origem do presente trabalho.

Tabela 2 – Teores de alguns elementos extraídos pelo ataque total em rochas calcárias próximas aos solos estudados.

	Al	Fe	K	Na	Cd	Cr	Mn	Ti	V	Zr
	----- g kg ⁻¹ -----				----- mg kg ⁻¹ -----					
R1	1,10	5,25	2,25	2,30	nd	8	363	806	3	nd
R2	1,45	4,91	1,76	3,44	1	5	336	559	2	20
R4	2,32	7,11	2,42	4,60	1	7	398	670	13	34
R5	0,34	8,22	3,07	2,70	nd	9	412	731	8	nd
R6	1,24	5,18	1,52	2,57	0	3	291	473	4	13
R7	2,73	2,75	0,88	5,61		0	251	295	nd	43
Média	1,53	5,57	1,99	3,5	1	5	342	589	6	28
Máx	2,73	8,22	3,07	5,61	1	9	412	806	13	43
Mín	0,34	2,75	0,88	2,30	0	0	251	295	2	13
Desv Pas	0,87	1,90	0,77	1,31	1	3	62	187	5	14

nd – não determinado.

Panigrahy e Raymahashay (2005) encontraram teores médios de 37; 16; 6,6 e 2,5 g kg⁻¹, dos seguintes elementos, Al, Fe, K e Na, respectivamente. Segundo os autores, quando comparados os teores encontrados no material de origem e no solo, foi notada a mobilidade dos seguintes elementos durante o intemperismo Ca > Mg > Na > K > Si > Al > Fe. As diferenciações nas amostras do calcário estão relacionadas com o processo de sedimentação e diagênese desta rocha sedimentar, pois a cada ciclo de deposição apresenta diferenças quantitativas dos constituintes do sedimento. Estas variações na composição química do material calcário podem ser suficientes para promover diferenças na morfologia, nos atributos químicos e físicos dos solos.

Com relação aos solos, os teores de ferro total, extraído pelo ataque triácido (tabela 3), não apresentaram um comportamento homogêneo nos perfis estudados, pois, pode-se observar maiores teores de Fe em horizontes superficiais ou subsuperficiais.

TABELA 3 – Teores totais de alguns elementos extraídos de cinco perfis de solos da Chapada do Apodi - CE

Horizonte	Prof (cm)	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	MnO	Zr	V	Ti/Zr
		----- g kg ⁻¹ -----					---- mg kg ⁻¹ ----		
ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Eutrófico abruptico plintico – P1									
Apc	0 - 13	128,27	103,17	8,22	3,27	0,37	147,58	212,05	55,69
ABcn	13 - 23	103,36	118,79	8,95	4,02	0,22	132,54	168,95	67,52
Btcn	23 - 50	109,67	107,97	9,44	3,65	0,19	122,48	182,27	77,07
Btcfn	50 - 70	104,03	119,63	9,18	3,45	0,29	126,68	168,53	72,46
Btcfn2	70 - 103	107,69	86,65	9,62	3,39	0,17	137,46	180,46	69,98
B/Ccfn	103 - 153+	116,97	115,15	9,76	3,00	0,19	142,44	199,60	68,52
	Média	111,66	108,56	9,20	3,46	0,24	134,86	185,31	
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico latossólico – P2									
Apc	0 - 18	97,71	120,51	6,59	3,82	0,43	86,23	155,70	76,42
A2c	18 - 37	138,80	107,93	8,35	2,76	0,58	137,16	222,70	60,87
Bi1	37 - 60	125,95	115,40	9,20	2,84	0,38	127,94	207,86	71,9
Bi2	60 - 95	128,14	114,52	9,40	2,57	0,40	132,29	211,11	71,05
Bi3	95 - 166	107,75	112,89	9,94	2,78	0,38	138,63	177,05	71,7
Bicf4	166 - 180	120,24	115,74	9,99	2,36	0,29	129,44	198,17	77,17
Bicf5	180 - 253+	119,75	122,64	9,67	3,46	0,22	128,11	184,39	75,48
	Média	119,76	115,66	9,02	2,94	0,38	125,69	193,86	
ARGISSOLO VERMELHO AMARELO Eutrófico abruptico – P3									
Ac	0 - 29	121,59	95,12	8,25	3,90	0,67	132,16	186,85	62,42
Bt1	29 - 51	114,14	99,06	8,64	3,87	0,52	128,51	179,78	67,23
Bt2	51 - 86	130,31	111,51	8,88	3,87	0,37	129,04	185,74	68,81
Btc3	86 - 110	142,99	106,01	9,41	3,54	0,27	136,96	218,98	68,70
Btc4	110 - 140	125,33	105,98	9,40	3,63	0,61	134,61	192,28	69,83
Cv1	140 - 160	106,75	94,04	8,78	3,51	0,64	118,65	155,24	73,99
Cr2	160 - 190+	55,48		4,62	4,64	0,21	50,29	87,60	91,86
	Média	113,80	101,95	8,28	3,85	0,47	118,60	172,35	
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico latossólico – P4									
Apc	0 - 31	109,68	106,90	8,19	3,69	0,54	155,77	184,96	52,57
BAC	31 - 54	108,86	114,35	9,24	3,78	0,22	147,30	179,58	62,72
Bic1	54 - 93	110,28	115,72	9,53	3,65	0,22	145,13	174,22	65,66
Bic2	93 - 135	113,58	109,67	9,32	3,42	0,31	146,13	187,49	63,77
Bic3	135 - 162+	110,76	111,89	9,54	3,71	0,26	147,19	171,03	64,81
	Média	110,63	111,71	9,16	3,65	0,31	148,30	179,45	
ARGISSOLO VERMELHO Eutrófico Abruptico – P5									
Ac	0 - 12	119,89	115,67	9,92	3,01	0,49	166,72	198,18	59,5
BA	12 - 44	112,41	114,35	10,32	2,59	0,23	143,43	189,39	71,95
Bt1	44 - 75	111,96	114,58	10,54	2,62	0,17	142,75	190,58	73,83
Bt2	75 - 124	113,81	123,41	10,53	2,37	0,13	145,06	194,50	72,59
Bt3	124 - 170+	112,14	81,25	10,99	2,07	0,99	151,02	204,63	72,77
	Média	114,04	109,85	10,46	2,53	0,22	149,80	195,46	

$$Ti/Zr = (Ti/Zr) * 10^3$$

O maior teor de ferro no perfil P2 possivelmente está associado com o maior conteúdo de nódulos e concreções na fração areia (Tabela 1), visto que a maior parte desta fração é composta de nódulos e concreções.

No perfil P3 está tanto o maior quanto o menor teor de ferro da área de estudo (tabela 3), com valores de 143 g kg^{-1} no horizonte Bt3 e 55 g kg^{-1} na camada Cr. Este maior teor no horizonte Bt3 se deve provavelmente a presença de concreções na fração TFSA e possível translocação de argila dos horizontes superiores. Segundo Sanz *et al.* (1996) o maior conteúdo de ferro no solo está associado a maiores quantidades de concreções e nódulos no solo e à oscilações no nível de água no solo. O menor teor deste elemento está relacionado com a presença do saprolito de calcário.

Bellanca *et al.* (1996) estudando os solos conhecidos com Terra Rossa na região da Sicília, Itália, encontraram teores de ferro entre 27,4 a $114,5 \text{ g kg}^{-1}$. Os autores mostram que o enriquecimento de ferro e outros elementos está relacionado à acumulação de óxidos e argilas nos horizontes inferiores (Atalay, 1997). Os valores obtidos neste trabalho são semelhantes aos encontrados por Bellanca *et al.* (1996) e são inferiores quando comparados com os teores obtidos por Alencar (2002). No entanto, teores menores foram encontrados por Laveuf *et al.* (2009), em um perfil derivado de calcário na França.

No perfil P1 foi notado em campo um antigo horizonte litoplúntico (B/Ccfn) com aspecto degradado, sendo este um impedimento ou mesmo uma restrição ao fluxo de água no sentido vertical, o mesmo também ocorrendo no P2 nos horizontes Bicf4 e Bicf5. O perfil P3 apresenta impedimento físico à movimentação da água pela presença do saprolito. Apesar de um determinado período do ano estes perfis apresentarem saturação, esta condição não é suficiente para promover uma redução do ferro a Fe^{2+} e uma posterior saída deste íon.

Os teores de manganês tendem a diminuir da superfície para os horizontes mais profundos, ocorrendo aumento deste teor apenas nos horizontes que apresentam certa restrição ao fluxo de água no perfil, como na camada Cr do perfil P3.

Os resultados do manganês extraído pelo ataque triácido (Tabela 3) indicam tendência que o horizonte A apresenta teores mais elevados do que o horizonte B, com médias de 0,47 e $0,27 \text{ g kg}^{-1}$, respectivamente. No entanto, pode-se observar um teor elevado maior que $0,60 \text{ g kg}^{-1}$ na camada acima do saprolito (Cr) do perfil P3. Este aumento nos teores de manganês deve estar relacionado ao acúmulo de formas reduzidas de manganês e posterior precipitação na forma de óxidos de manganês nestes horizontes (Coelho; Torrado, 2003), em função de uma restrição hídrica ocasionada pelo horizonte Cr (160 - 190 cm).

Considerando os teores de óxido de titânio em todos os perfis estudados com exceção do horizonte Cv e a camada Cr do perfil P3, o teor deste elemento apresentou pouca variação entre os horizontes dos perfis e entre perfis. Estes teores de titânio estão relacionados com presença de minerais que apresentam titânio na sua estrutura cristalina, como anatásio, rutilo e ilmenita (Alencar, 2002; Mota *et al.*, 2007). Os minerais que apresentam titânio na estrutura cristalina são considerados como os de maior resistência ao intemperismo químico, sendo que muitas das vezes este mineral é utilizado como parâmetro junto com o Zircônio ($ZrSiO_2$) como indicador do grau de evolução do solo.

Demattê (1978) usou teores de titânio, zircônio e a relação entre estes elementos da fração areia para caracterizar discontinuidades litológicas em oito perfis de solos do Estado de São Paulo e concluiu que o aumento em 100% no teor de titânio e zircônio entre horizontes sucessivos é suficiente para caracterizar e confirmar a presença de discontinuidades litológicas nestes solos.

Luz, Santos e Mermut (1992) estudando algumas classes de solos no interior de Pernambuco usaram a relação zircônio e quartzo para identificar a presença de discontinuidade nestes solos, o menor valor encontrado pela autor foi de 8.9% não apresentando discontinuidade litológica entre o horizonte Bt e a camada Cr, enquanto comparando os horizontes Ap e Bt e Ap e Cr, as diferenças foram de 53,4 e 67%.

Dessa forma, analisando-se algumas variáveis adotadas por Demattê (1978) e Luz, Santos e Mermut (1992), pode-se observar que os resultados dos perfis estudados (Tabela 3) não apresentam grandes diferenças entre os horizontes estudados. A maior variação para o elemento titânio foi de 22% e para o elemento zircônio foi de 37% e estes no horizonte Ap do perfil P2.

Mee, Bestland e Spooner (2004) estudando solos desenvolvidos de calcário encontrados na Austrália, encontraram valores para a relação Ti/Zr com variações maiores que 100% entre horizontes e a rocha subjacente ao solo. A relação Ti/Zr apresentou variações nos perfis estudados, no entanto, tais variações não são suficientes para indicar a presença de discontinuidade litológica.

Os teores potássio apresentam variação de 4,64 a 2,07 g kg⁻¹, Diniz *et al.* (2007) estudando alguns solos do estado do Ceará, encontraram um teor médio de 2,81 g kg⁻¹, e fizeram a associação deste elemento com a presença de mica e illita, identificada pela difratometria de raios - X.

Teores de potássio entre 0,15 e 2,5 g kg⁻¹, segundo Melo *et al.* (2001) estão relacionados a solos altamente intemperizados, na ausência de micas e feldspatos. Os teores

encontrados nos perfis podem está relacionado com a presença de mica, no entanto os teores encontrados no perfil P5 apresentam-se semelhantes com os do referido autor, indicando maior grau de intemperismo deste perfil em comparação com os outros perfis. Deve-se destacar que o menor teor de potássio foi encontrado no perfil P5, este menor teor está relacionado ao maior grau de intemperização deste solo e uma melhor drenagem, permitindo assim a alteração da mica e ilita, com posterior remoção de potássio e formação de caulinita.

Analisando-se os resultados do ataque total (Tabelas 3, 4), pode-se observar que o perfil P5 apresentou as maiores médias para os seguintes elementos Zr, Zn, V, Ti, P, Ni e Cu.

Na tabela 4 são apresentados os dados de outros elementos que também foram extraídos pelo ataque total. Os teores de P, Ni, Na e Cu são semelhantes aos encontrados por Bellanca *et al.* (1996), entretanto, os teores de zinco são inferiores quando comparado com os dos referidos autores.

TABELA 4 – Teores totais de alguns elementos extraídos de cinco perfis de solos da Chapada do Apodi - CE

Horizonte	Prof (cm)	P	Ni	Cu	Co	Cr	Na	Zn
		mg kg ⁻¹						
ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Eutrófico abruptico plintico – P1								
Apc	0 – 13	210	33	43	11	246	244	40
ABcn	13 – 23	97	43	31	9	173	315	42
Btcn	23 – 50	52	39	30	11	174	289	49
Btcfn	50 – 70	46	39	28	21	147	239	41
Btcfn2	70 – 103	38	41	31	13	168	272	43
B/Ccfn	103 - 153+	47	37	34	16	173	288	44
	Média	82	39	33	14	180	275	43
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico latossólico – P2								
Apc	0 – 18	128	26	29	5	183	245	19
Ac2	18 – 37	130	34	40	12	260	214	41
Bi1	37 – 60	69	35	36	11	220	186	47
Bi2	60 – 95	55	34	34	12	214	178	43
Bi3	95 – 166	29	42	27	12	166	228	41
Bicf4	166 – 180	46	31	34	15	169	242	44
Bicf5	180 – 253+	36	40	29	10	129	249	38
	Média	70	35	33	11	192	220	39
ARGISSOLO VERMELHO AMARELO Eutrófico abruptico – P3								
Ac	0 – 29	159	32	37	14	221	271	45
Bt1	29 – 51	68	36	32	13	194	299	45
Bt2	51 – 86	33	40	29	12	184	307	45
Btc3	86 – 110	54	36	36	15	224	256	50
Btc4	110 – 140	42	29	31	27	172	266	42
Cv1	140 – 160			23	14	149	312	34
Cr2	160 – 190	42	13	16		95	244	0
	Média	67	31	29	16	177	279	37

Continua

TABELA 4 – Teores totais de alguns elementos extraídos de cinco perfis de solos da Chapada do Apodi – CE.

Horizonte	Prof (cm)	P	Ni	Cu	Co	Cr	Na	Zn
		mg kg ⁻¹						
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico latossólico – P4								
Apc	0 – 31	228	40	35	14	206	278	43
BAc	31 – 54	50	40	31	11	170	247	45
Bic1	54 – 93	26	39	29	11	156	250	44
Bic2	93 – 135	32	36	31	14	183	240	52
Bic3	135 - 162+	15	26	29	12	160	265	42
	Média	70	36	31	12	175	256	45
ARGISSOLO VERMELHO Eutrófico Abrúptico – P5								
Ac	0 - 12	139	54	41	16	228	235	53
BA	12 – 44	93	56	37	13	172	195	56
Bt1	44 – 75	64	54	35	12	160	159	63
Bt2	75 – 124	69	57	35	12	167	169	67
Bt3	124 - 170+	59	28	36	11	163	148	67
	Média	85	50	37	13	178	181	61

Os teores elevados destes elementos quando comparados a outros perfis mostra claramente uma intemperização diferencial deste perfil P5 em relação aos demais. A pequena variação de relevo entre os perfis estudados não é o fator suficiente para a explicação deste elevado grau de intemperização deste solo. O fator que mais sugere a intemperização deste perfil P5 é a composição diferenciada do material calcário Tawornpruek (2006) e a presença de fraturas na rocha calcária da Chapada do Apodi, conforme Xavier Neto (2006), aumentando assim o processo de dissolução do calcário favorecendo a formação deste perfil com maior grau de intemperização (Atalay, 1997).

A matriz de correlação (Tabela 5) mostra que houve correlação entre os teores de Ti e Al, Ti e Fe e Al e Fe, foi positiva, corroborando com os dados obtidos por Bellanca *et al.* (1996) que encontraram correlação positiva estes elementos.

Na tabela 5 pode-se observar que não houve correlação significativa entre os teores de Fe e Mn, resultado semelhante ao de Bellanca *et al.* (1996), os quais justificam esse comportamento pela reação diferente dos dois elementos quando submetidos a mudanças redox no sistema solo, afetando a oxidação de formas de Fe²⁺ e Mn²⁺, ocasionando uma separação física entre os óxidos de ferro e manganês.

Entre os elementos estudados foi notada correlação significativa para muito destes, no entanto a maior correlação encontrada foi entre ferro e vanádio, titânio e zinco e entre vanádio e cobre. Pode-se observar que o ferro apresentou correlação significativa com elementos analisados, não havendo significância somente com Mn, P, Ni e Na.

Schwertmann e Taylor (1989) comentam que o poder de adsorção dos óxidos de ferro é variável com o pH do solo e o tipo de óxidos de ferro presente. Nos solos estudados é notada a presença de hematita e goethita na fração argila dos solos e valores de pH variando de 5,4 a 8,6. Nestes valores de pH a adsorção por metais tende a ser favorecida pela presença dos óxidos de ferro, fato este confirmado pelo DRX.

Tabela 5 – Matriz de correlação entre os elementos extraídos no ataque total.

	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	MnO	Zr	V	P	Ni	Cu	Co	Cr	Na	Zn
Fe ₂ O ₃	1													
Al ₂ O ₃	0,633	1												
TiO ₂	0,522	0,627	1											
K ₂ O	-0,420	-0,381	-0,708	1										
MnO	0,282	0,042	-0,326	0,219	1									
Zr	0,633	0,631	0,787	-0,490	-0,015	1								
V	0,925	0,634	0,648	-0,643	0,089	0,740	1							
P	0,165	0,069	-0,271	0,018	0,385	0,196	0,253	1						
Ni	0,276	0,522	0,549	-0,370	-0,359	0,556	0,424	0,208	1					
Cu	0,722	0,485	0,454	-0,560	0,125	0,695	0,859	0,613	0,508	1				
Co	0,530	0,446	0,509	-0,225	0,330	0,535	0,485	-0,068	0,180	0,304	1			
Cr	0,737	0,358	0,070	-0,230	0,495	0,449	0,736	0,631	0,193	0,804	0,225	1		
Na	-0,086	-0,050	-0,345	0,740	0,325	-0,162	-0,316	-0,033	-0,329	-0,360	0,106	-0,072	1	
Zn	0,559	0,551	0,891	-0,661	-0,253	0,814	0,712	0,003	0,635	0,634	0,424	0,280	-0,422	1

Os valores em negrito são diferentes de 0 com um nível de significância de 5%. Número de observação foi de 28 amostras.

4.1.2 Ataque sulfúrico

Os dados do ataque sulfúrico, expressos este na forma de óxidos, índice Ki e Kr, são apresentados na tabela 6. Os teores mínimo e máximo de ferro são de 61,9 e 99,6 g kg⁻¹, no horizonte Bicf4 e Bicf5, ambos do perfil P2. Estes teores são semelhantes aos encontrados na 5ª Reunião de Correlação, Classificação e Aplicação de Levantamento de Solos, ocorrida no nordeste (V RCC) (EMBRAPA, 1998), onde se foi notado teores de ferro variando de 54 a 77 g kg⁻¹; Mugller *et al.* (1996) encontrou teores semelhantes como os encontrados neste trabalho.

Os teores encontrados neste trabalho são superiores aos encontrados em um Latossolo e Argissolo estudados por Mota *et al.* (2007) na Chapada do Apodi – RN, no entanto são inferiores quando comparados com o perfil de um Cambissolo estudado pelo referido autor.

Mota *et al.* (2007) sugeriu que a diferenciação dos teores dos óxidos de ferro entre os perfis estudados está relacionado a uma possível diferenciação do material de origem e

possíveis mudanças nos pedoambientes, ocasionando variações nos teores de ferro superiores a 500% entre perfis.

Tabela 6 - Teores de alguns elementos obtidos por meio do ataque sulfúrico, Ki e Kr.

Hor	Prof	Fe ₂ SO ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	TiO ₂	Ki	Kr
		g/kg ⁻¹						
ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Eutrófico abruptico plúntico – P1								
Apc	0 - 13	73,8	151,3	164,0	0,57	5,20	1,84	1,41
Abcn	13 - 23	79,8	179,8	267,0	0,52	5,43	2,52	1,97
Btcn	23 - 50	81,6	217,5	275,8	0,45	6,13	2,16	1,74
Btcfn	50 - 70	83,5	224,4	310,7	0,71	6,37	2,35	1,90
Btcfn2	70 - 103	80,5	202,1	242,0	0,35	6,45	2,04	1,62
B/Ccfn	103 - 153+	75,6	191,4	268,5	0,41	5,65	2,38	1,90
	Média	79,1	194,4	254,6	0,5	5,9		
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico latossólico – P2								
Apc	0 - 18	79,7	146,7	155,4	0,94	5,18	1,80	1,34
Ac2	18 - 37	86,6	153,1	161,3	0,93	5,28	1,79	1,32
Bi1	37 - 60	79,4	186,3	223,5	0,64	6,54	2,04	1,60
Bi2	60 - 95	88,2	196,4	207,2	0,64	7,05	1,79	1,39
Bi3	95 - 166	68,9	171,7	260,5	0,39	6,03	2,58	2,05
Bicf4	166 - 180	61,9	188,9	257,1	0,29	5,02	2,31	1,91
Bicf5	180 - 253+	99,6	220,4	271,6	0,44	6,42	2,10	1,63
	Média	80,6	180,5	219,5	0,6	5,9		
ARGISSOLO VERMELHO AMARELO Eutrófico abruptico – P3								
Ac	0 - 29	67,9	137,6	184,5	0,81	5,28	2,28	1,73
Bt1	29 - 51	80,9	173,5	214,1	0,69	6,17	2,10	1,62
Bt2	51 - 86	86,7	187,8	261,4	0,46	6,22	2,37	1,83
Btc3	86 - 110	86,0	195,9	278,1	0,37	6,01	2,41	1,89
Btc4	110 - 140	97,8	207,5	268,5	0,91	6,25	2,20	1,69
Cv1	140 - 160	88,0	203,9	290,4	0,89	7,26	2,42	1,90
Cr2	160 - 190	15,3	43,0	7,0	0,15	1,81	0,28	0,22
	Média	74,6	164,1	214,9	0,6	5,6		
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico latossólico – P4								
Apc	0 - 31	72,1	145,4	182,5	0,92	5,02	2,13	1,62
BAC	31 - 54	77,5	210,3	271,0	0,52	6,13	2,19	1,77
Bic1	54 - 93	79,4	219,8	285,6	0,49	6,76	2,21	1,80
Bic2	93 - 135	64,1	175,9	249,7	0,50	5,07	2,41	1,96
Bic3	135 - 162+	71,8	195,2	266,4	0,44	5,39	2,32	1,88
	Média	73,0	189,3	251,0	0,6	5,7		
ARGISSOLO VERMELHO Eutrófico Abruptico – P5								
Ac	0 - 12	87,8	179,9	187,4	1,04	6,37	1,77	1,35
BA	12 - 44	87,1	245,0	295,0	0,67	6,54	2,05	1,67
Bt1	44 - 75	95,2	259,5	276,7	0,53	7,02	1,81	1,47
Bt2	75 - 124	95,1	260,7	301,4	0,47	6,52	1,97	1,59
Bt3	124 - 170+	94,9	254,6	305,4	0,37	5,89	2,04	1,65
	Média	92,0	239,9	273,2	0,6	6,5		

Oliveira (1999) encontrou teores de ferro variando de 18,88 a 126,30 g kg⁻¹, tais variações segundo a autora estão relacionadas com mudanças no material de origem e/ou pedoambientais.

A variação nos teores de ferro entre os perfis estudados não está relacionado a materiais de origem diferentes, mas a mudanças na composição do calcário associados a possíveis fraturas na rocha, favorecendo um maior avanço da dissolução do calcário.

Observando os teores médios de ferro dos perfis na tabela (6), é possível separar os perfis em três grupos, o primeiro grupo com os perfis P1 e P2, o segundo grupo composto pelo perfis P3 e P4 e o terceiro grupo formado pelo P5. Os grupos apresentam teores médios de ferro de 79,6, 73,8 e 92 g kg⁻¹, respectivamente. A divisão destes perfis em grupos também pode ser evidenciada pela cor, resultante dos teores e tipos de ferro encontrados no solo.

O primeiro grupo apresenta solos profundos, com matizes variando de 5YR a 10 YR; o segundo grupo apresenta um dos perfis contato com o material de origem na profundidade de 160 cm e matiz variando de 2.5 YR a 10 YR, o terceiro grupo representado pelo perfil P5 apresenta matiz 2.5 YR e profundidade superior a 160 cm.

Agrupando estes solos em uma escala de intemperização, pode se dizer que o grupo 02 é formado pelos solos com menor grau de intemperização, o grupo 01 considerado intermediário e o grupo 03 com maior taxa de intemperização.

A divisão dos solos em três grupos distintos aponta um único fator de formação dos solos como variável suficiente na distinção desses, essa variação dos solos é resultante da composição heterogênea do calcário em pequenas distâncias, conforme dados apresentados na tabela (1), e a presença de fraturas na rocha, com uma possível formação de dolinas.

Os maiores teores de ferro estão no perfil P5, com uma média de 92 g kg⁻¹, estes teores são inferior aos extraídos pelo ataque total, pois, esta extração, além de solubilizar as formas de ferro na fração argila, extrai o ferro nas frações mais grosseiras como a fração silte e areia, muitas destas constituídas de concreções ferruginosas.

Os perfis P2 e P4 apresentam teores médios de Fe₂O₃ nos horizontes B inferiores a 80 g kg⁻¹, sendo considerados como hipoférricos, diferentemente do perfis P1, P3 e P5 cujas médias do horizonte B são superiores a 80 g kg⁻¹, sendo estes considerados como mesoférricos (EMBRAPA, 2006).

Os teores de ferro entre os perfis estudados apresentam-se de maneira geral uniformes, no entanto, pode-se observar uma tendência de aumento em profundidade. Segundo Mugller *et al.* (1996) este aumento está relacionado com a influência do material de origem do solo. Apesar do calcário apresentar baixos teores de ferro, a concentração residual

deste elemento associada ao elevado pH no ambiente de intemperismo e pedogênese, promove a precipitação do ferro na forma de óxidos, ocasionando a retenção de praticamente todo o ferro do sistema.

Entretanto, o aumento do ferro em profundidade pode estar relacionado com os maiores teores de argila nos horizontes de subsuperfície, pois, nos horizontes superficiais de solos no ambiente semiárido é comum a perda parcial deste horizonte, favorecida pelos processos de erosão laminar nas épocas chuvosas, onde o volume de água oriunda de precipitações pluviométricas é maior que a velocidade de infiltração de água nestes solos, resultando em perda parcial deste horizonte, incluídos aí a fração argila juntamente com os óxidos de ferro (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

Fedoroff (1997) mostra que em solos desenvolvidos de calcários é comum a ocorrência de solos que apresentam iluviação de argila entre horizontes, sendo que muitas vezes parte desta argila está na forma de óxidos de ferro, favorecendo assim um maior conteúdo de ferro nos horizontes subsuperficiais.

Os teores de alumínio e silício são menores nos horizontes superficiais de todos os perfis estudados, devido ao maior grau de intemperização, por processos de iluviação e remoção de argila do perfil. Alencar (2002), estudando perfis de solos na Chapada do Apodi – CE, também observou que os teores de alumínio e silício tendem a aumentar em profundidade, apresentando correlação com os teores de argila.

Os elementos silício e alumínio apresentam um coeficiente de correlação positivo (Tabela 7), provavelmente relacionados com a presença do mineral caulinita.

Os teores de manganês apresentam comportamento similar ao encontrado no ataque total, com a tendência de maiores teores na superfície, comportamento que está relacionado com uma complexação pela matéria orgânica (OLIVEIRA, 1999). No perfil P3 observam-se teores mais elevados nos horizontes acima da camada Cr, possivelmente relacionado com os impedimentos físicos que restringem a drenagem e permite potenciais de oxirredução adequados à precipitação de óxidos de manganês neste horizontes (COELHO; VIDAL-TORRADO, 2003).

O teor médio de titânio nos solos estudados foi de 6 g kg⁻¹, no entanto ocorrendo uma variação de 5 a 7,3 g kg⁻¹. A presença deste elemento no solo serve como indicador do grau de intemperização do mesmo, pois quanto maior o teor de titânio maior a intemperização no qual o solo foi submetido. Os perfis P1, P2 e P3 apresentam teor médio de titânio de 5,9 g kg⁻¹ este teor indica um maior grau de intemperização destes perfis quando comparado com os demais perfis.

O perfil P2 apresenta uma variação no teor de titânio entre horizontes de 5,18 a 7,05 g kg⁻¹. No entanto tal variação entre os teores de titânio nos solos não é suficiente para caracterizar uma descontinuidade litológica entre os horizontes, pois o material de origem desta região apresenta diferenças relevantes no teor deste elemento (Tabela 1).

Os teores de titânio encontrados nestes solos são semelhantes aos dos perfis estudados por Mota *et al.* (2007), embora estes autores tenham encontrado um Cambissolo com teores variando de 13,84 a 20,04 g kg⁻¹, portanto bem superiores ao teor máximo encontrado nos perfis do presente trabalho que foi de 7,3 g kg⁻¹.

Tabela 7 – Coeficiente de correlação entre os elementos extraídos no ataque sulfúrico.

	Ferro	Alumínio	Silício	Manganês	Titânio
Ferro	1				
Alumínio	0,613	1			
Silício	0,309	0,826	1		
Manganês	0,159	-0,408	-0,557	1	
Titânio	0,647	0,648	0,470	-0,012	1

Os valores em negrito são diferentes de 0 com um nível de significância de 5%.

Os valores do índice Ki ($(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)*1,7$) expressam para uma natureza de solos com médio grau de intemperização, com valores entre 1,77 e 2,58. Os maiores valores para os horizontes diagnósticos foram encontrados nos perfis P3 e P4, que foram classificados como Argissolo e Cambissolo, respectivamente. No entanto, os menores valores de Ki foram encontrados nos horizontes do P5, com valores inferiores a 2,05, indicando um maior grau de intemperização deste perfil.

O índice Ki também é usado na separação de classes de solos quanto ao grau de intemperização, para os solos estudados podemos dividir os perfis em grupos, sendo o primeiro grupo formado pelo perfil P5 com Ki médio de 1,96 para os horizontes diagnósticos; o segundo grupo representado pelos perfil P2 com Ki médio de 2,16 e o terceiro grupo formado pelos perfis P1, P2 e P3 com Ki médio de 2,26. Está divisão mostra que o primeiro grupo apresenta o maior grau de intemperização enquanto o terceiro grupo apresenta o menor grau de intemperização.

Os dados do ataque sulfúrico indicam que o perfil P5 é o de maior grau de intemperização, provavelmente esse maior grau de intemperização esteja relacionado com uma fratura no material de origem facilitando assim uma dissolução mais rápida e com maior acúmulo de resíduos do calcário, formando um solo bem desenvolvido do ponto de vista pedogenético. Atalay (1997) estudando alguns solos desenvolvidos de rochas calcárias na

Turquia, relacionou um maior grau de desenvolvimento pedogenético aos solos formados sobre fraturas na rocha.

O índice Ki maior que 2 geralmente indica a presença de minerais do tipo 2:1 expansíveis e não expansíveis (Mota *et al.*, 2007), sendo este valor mais associado a presença de mica – illita, fato este comprovado pela presença deste mineral nos difratogramas.

4.1.3 Ditionito e oxalato na fração argila

Pode-se dividir os solos em dois grupos quanto aos teores de ferro (Tabela 8) bem cristalizados, o primeiro grupo sendo constituído pelos perfis P1 e P2 e o grupo dois pelos perfis P3, P4 e P5 (com exceção da camada Cr do perfil P3). O grupo um apresentou uma média inferior a 51 g kg^{-1} , enquanto o grupo dois apresentou media superior a 58 g kg^{-1} de argila. Estes teores de ferro bem cristalizados são semelhantes aos encontrados por Boero e Schwertmann (1989) e Durn, Ottner e Slovenec (1991). No entanto, os teores são maiores que os encontrados por Cabadas *et al.* (2010).

Yassoglou, Kosmas e Moustakas (1997) estudando solos desenvolvidos de material calcário na Grécia encontraram teores que variavam de 26,4 a $60,3 \text{ g kg}^{-1}$. Os teores encontrados neste trabalho apresentaram uma variação semelhante com o do referido autor.

Os perfis P4 e P5 apresentam espessura superior a 160 cm, no entanto não é encontrado nenhum tipo de impendimento físico a percolação de água nestes perfis. No perfil P1 ocorre a presença de uma bancada laterítica em processo de degradação, mas que mesmo neste estágio de meteorização, impõe uma certa restrição a movimentação de água no solo, sendo neste horizonte o menor teor de Fed no perfil P1 41 g kg^{-1} . Para o perfil P2 ocorre os menores teores nas camadas concrecionarias. No perfil P3 os menores teores ocorrem na camada Cv e Cr.

Levando-se em consideração que o ditionito extrai principalmente o ferro presente na estrutura dos óxidos de ferro, os teores de Fed são próximos dos teores extraídos pelo ataque sulfurico, indicando assim que a maior parte deste ferro presente neste ambiente encontra-se na forma de óxidos de ferro. Boero e Schwertmann (1989) usando HCl e HNO_3 como extratores para destruição total dos minerais primários ou secundários da fração argila, encontraram uma relação média entre Fed/Fet de 0,70, relação semelhante aos perfis estudados na Chapada do Apodi – CE (Tabela 10), esta relação próxima de um indica que a maioria do ferro encontrada no solo está na forma de óxido, principalmente hematita e goethita.

Tabela 8 – Teores de elementos extraídos por DCB.

Hor	Prof	Fe	Al	P	Mn	Cu	Zn	Cr	Ti
		----- g kg ⁻¹ -----					----- mg kg ⁻¹ -----		
ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Eutrófico abrupto plúntico – P1									
Apc	0 – 13	49,6	8,8	8,3	0,36	25	23	33	91
Abcn	13 – 23	53,0	8,2	4,2	0,20	18	18	29	108
Btcn	23 – 50	55,5	7,7	2,4	0,17	13	15	28	124
Btcfn	50 – 70	54,8	8,6	4,6	0,19	12	15	26	122
Btcfn2	70 – 103	50,5	7,9	3,9	0,25	96		20	96
B/Ccfn	103 - 153+	41,4	7,3	4,5	0,21	41		17	41
	Média	50,8	8,1	4,6	0,16	34,2	17,8	25,6	97,1
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico latossólico – P2									
Apc	0 – 18	56,0	11,3	15,6	0,70	20	19	29	146
A2c	18 – 37	57,5	8,4	7,9	0,70	22	27	37	137
Bi1	37 – 60	50,7	6,1	3,3	0,43	14	17	29	102
Bi2	60 – 95	56,7	7,9	3,7	0,39	12	17	27	156
Bi3	95 – 166	51,6	6,8	2,7	0,34	12	15	26	115
Bicf4	166 – 180	44,5	6,7	3,8	0,18	9	12	17	82
Bicf5	180 – 253+	35,0	6,3	11,2	0,12	12	8	8	
	Média	50,3	7,7	6,9	0,41	14,2	16,5	24,9	123,0
ARGISSOLO VERMELHO AMARELO Eutrófico abrupto – P3									
Ac	0 – 29	61,5	8,2	2,4	0,70	25	26	39	153
Bt1	29 – 51	59,7	8,4	3,1	0,39	16	18	30	146
Bt2	51 – 86	61,3	9,4	3,4	0,32	14	18	27	152
Btc3	86 – 110	57,0	8,5	2,0	0,23	16	16	29	150
Btc4	110 – 140	59,2	9,9	3,9	0,49	16	17	27	124
Cv1	140 – 160	52,4	8,1	2,7	0,41	14	12	27	104
Cr2	160 – 190	17,4		5,2	0,15	11	20	1	
	Média	52,6	8,8	3,3	0,38	15,9	18,2	25,5	138,2
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico latossólico – P4									
Apc	0 – 31	68,3	9,9	3,0	0,52	18	20	29	215
BAc	31 - 54	57,1	8,6	3,8	0,53	18	21	29	150
Bic1	54 - 93	60,6	9,0	3,5	0,29	12	14	24	165
Bic2	93 - 135	60,4	9,7	4,7	0,29	13	13	27	171
Bic3	135 - 162+	59,7	8,7	3,9	0,30	13	14	23	176
	Média	61,2	9,2	3,8	0,39	14,9	16,5	26,2	175,7
ARGISSOLO VERMELHO Eutrófico Abrupto – P5									
Ac	0 - 12	71,3	9,1	3,9	0,83	32	25	36	252
BA	12, - 44	62,8	6,9	1,5	0,41	18	17	28	200
Bt1	44 - 75	63,2	7,8	2,8	0,33	15	17	26	210
Bt2	75 - 124	60,6	8,1	3,5	0,26	15	16	27	186
Bt3	124 - 170+	54,3	7,5	5,3	0,22	13	17	27	156
	Média	62,4	7,9	3,4	0,41	18,7	18,5	28,7	200,9

Os teores de alumínio ligado aos óxidos de ferro apresentaram variações de 6,1 a 11,3 g kg⁻¹, estes podem ser considerados elevados quando comparados com os obtidos por Boero e Schwertmann (1989), onde este encontrou um teor médio de 4,9 g kg⁻¹, sendo estes relacionados com a substituição isomórfica de ferro por alumínio. Os teores de alumínio

encontrados neste trabalho possivelmente estão associados com a substituição de alumínio por ferro, sendo esta notada pela correlação positiva entre o ferro e o alumínio (Tabela 9).

Os teores de fósforo foram elevados para os perfis P1 e P2, com uma média superior a $4,6 \text{ g kg}^{-1}$ e para os perfis P3, P4 e P5 a média foi menor que $3,8 \text{ g kg}^{-1}$.

Os teores de manganês para o perfil P1 apresentaram uma média de $0,16 \text{ g kg}^{-1}$, bem inferior em comparação aos perfis P2, P3, P4 e P5 que tiveram médias superiores a $0,38 \text{ g kg}^{-1}$ de argila. Apesar dos baixos teores de óxidos de manganês no solo, estes foram suficientes para caracterizar uma adsorção por metais como zinco e cromo, isso evidenciado pela correlação significativa entre estes elementos (Tabela 9).

O perfil P1 apresentou os maiores teores de cobre, com uma média superior a 34 mg kg^{-1} de argila, destaque é dado neste perfil ao horizonte Bicf3 com um teor de 95 mg kg^{-1} de argila. Para os perfis P2, P3, P4 e P5 os teores médios foram inferiores a 19 mg kg^{-1} de argila.

Os teores de zinco relacionados aos óxidos de ferro apresentaram um teor médio de 17 mg kg^{-1} , entre os cinco perfis estudados. Nota-se de maneira geral que os horizontes superficiais apresentam os maiores teores deste elemento e que ocorre um decréscimo deste elemento a medida que se aprofunda no perfil do solo. Provavelmente estes teores de zinco são maiores na superfície e diminuem em profundidade, devido estes estarem adsorvidos por óxidos de manganês, conforme McKenzie (1989), este fato pode ser notado pela correlação significativa entre estes elementos (Tabela 9).

Os teores de cromo ligado aos óxidos de ferro apresentam pequena variação entre os perfis com uma média de 26 mg kg^{-1} de argila. Ocorreu correlação significativa entre alguns dos elementos que foram analisados e estudados dentre os cinco perfis estudados.

Tabela 9 – Matriz de correlação entre os elementos extraídos pelo DCB

	Fe	Al	P	Mn	Cu	Zn	Cr	Argila
Fe	1							
Al	0,795	1						
P	-0,294	0,148	1					
Mn	0,555	0,417	0,163	1				
Cu	-0,005	0,085	0,008	-0,157	1			
Zn	0,350	0,112	0,046	0,735	-0,546	1		
Cr	0,815	0,695	-0,142	0,681	0,010	0,528	1	
Argila	0,450	0,255	-0,509	-0,251	-0,089	-0,164	0,159	1

Os valores em negrito são diferentes de 0 com um nível de significância de 5%.

Dentre os elementos pode ser visto uma correlação significativa entre os teores de Ferro e Alumínio, evidenciando assim uma possível substituição isomórfica do ferro pelo íon alumínio na rede cristalina dos óxidos de ferro. Existe ainda uma correlação significativa entre os teores de Ferro, Manganês e Cromo (Tabela 9). O Manganês apresentou uma correlação significativa entre os teores de Ferro, Alumínio, Zinco e Cromo.

Os teores de ferro e manganês considerados, extraídos por oxalato de amônio, apresentam-se mais elevados nos horizontes superficiais do solo e são baixos nos horizontes subsuperficiais (Tabela 10). Esses maiores teores nos horizontes superficiais indicam a associação destes elementos com a matéria orgânica do solo (MOS), formando complexos organo-minerais, reduzindo assim a cristalização do ferro em forma de óxidos (BLUME; SCHWERTMANN, 1969). Apesar destes teores serem elevados em superfície, são nestes horizontes que também ocorrem os maiores valores de ferro bem cristalizado.

A relação entre ferro de baixa cristalinidade e ferro de alta cristalinidade (Feo/Fed) inferior a 0,05 indica o predomínio de ferro na forma de óxidos de alta cristalinidade, como hematita e goethita. Os maiores valores da relação estão nos horizontes superficiais, ocorrendo um decréscimo a medida que se aprofunda no perfil do solo (CABADAS *et al.*, 2010). Schwertmann e Kampf (1983) mostram que a relação Feo/Fed é um indicativo seguro sobre o tipo de óxidos de ferro encontrado nos solos, onde para a razão inferior a 0,05 existe a predominância de óxidos de ferro de alta cristalinidade como hematita e goethita.

A razão encontrado no presente trabalho foi inferior à encontrada por Boero e Schwertmann (1989) e semelhante a encontrada por Cabadas *et al.* (2010). Os valores da relação Feo/Fed (Tabela 10) são semelhantes aos dos solos tailandeses desenvolvidos de calcários e estudados por Tawornpruek *et al.* (2006). Tais solos apresentavam alto grau de intemperização, eram bem drenados e tinham a presença dominante de óxidos de ferro bem cristalinos, como hematita e goethita, sendo que estes minerais também foram encontrados no presente trabalho.

Existe uma correlação significativa (Tabela 9) entre os teores de ferro bem cristalizados com os teores de argila (Fed/Arg), evidenciando certo processo de migração de ferro nos perfis estudados (DURN; OTTNER; SLOVENEK, 1991). Essa relação apresenta-se de maneira uniforme nos horizontes diagnósticos dos perfis P1, P4 e P5, indicando que a argila e os óxidos de ferro estão se mobilizando conjuntamente, diferentemente dos perfis P2 e P3.

Tabela 10 – Teores de ferro e manganês mal e bem cristalizados e as suas relações.

		Fed	Feo	Feo/Fed	Mnd	Mno	Mno/Mnd	Fed/Fet	Fed/Arg
Hor	Prof (cm)	g kg ⁻¹							
ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Eutrófico abrupto plúntico – P1									
Apc	0-13	49,64	1,83	0,04	0,36	0,35	0,97	0,67	0,12
Abcn	13-23	53,05	1,39	0,03	0,21	0,12	0,56	0,66	0,12
Btcn	23-50	55,54	1,16	0,02	0,18	0,07	0,39	0,68	0,09
Btcfn	50-70	54,83	1,31	0,02	0,19	0,13	0,66	0,66	0,09
Btcfn2	70-103	50,49	1,07	0,02	0,03	0,04	1,62	0,63	0,09
B/Ccfn	103-153+	41,35	0,99	0,02	0,02	0,05	2,27	0,55	0,12
Média		50,82	1,29		0,16	0,13			
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico latossólico – P2									
Apc	0-18	55,98	3,10	0,06	0,71	0,77	1,08	0,70	0,20
Ac2	18-37	57,52	2,35	0,04	0,70	0,69	0,98	0,66	0,18
Bi1	37-60	50,67	1,92	0,04	0,43	0,34	0,80	0,64	0,11
Bi2	60-95	56,73	1,84	0,03	0,40	0,28	0,71	0,64	0,13
Bi3	95-166	51,55	1,59	0,03	0,34	0,25	0,74	0,75	0,12
Bicf4	166-180	44,48	1,03	0,02	0,18	0,11	0,61	0,72	0,11
Bicf5	180-253	34,95	0,88	0,03	0,13	0,06	0,51	0,35	0,08
Média		50,27	1,81		0,41	0,36			
ARGISSOLO VERMELHO AMARELO Eutrófico abrupto – P3									
Ac	0-29	61,55	2,30	0,04	0,70	0,68	0,97	0,91	0,18
Bt1	29-51	59,65	1,82	0,03	0,40	0,45	1,14	0,74	0,10
Bt2	51-86	61,27	1,73	0,03	0,32	0,24	0,76	0,71	0,12
Btc3	86-110	56,99	1,14	0,02	0,24	0,14	0,60	0,66	0,10
Btc4	110-140	59,17	1,36	0,02	0,49	0,46	0,94	0,60	0,11
Cv1	140-160	52,36	1,85	0,04	0,41	0,45	1,08	0,59	0,08
Cr2	160-190	17,40	0,92	0,05	0,16	0,12	0,78	1,14	0,07
Média		52,63	1,59		0,39	0,36			
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico latossólico – P4									
Apc	0-31	68,34	1,85	0,03	0,52	0,44	0,85	0,95	0,18
BAc	31-54	57,07	1,38	0,02	0,53	0,23	0,43	0,74	0,11
Bic1	54-93	60,62	1,33	0,02	0,29	0,17	0,59	0,76	0,10
Bic2	93-135	60,36	1,40	0,02	0,30	0,17	0,58	0,94	0,10
Bic3	135-162+	59,71	1,33	0,02	0,30	0,22	0,73	0,83	0,11
Média		61,22	1,46		0,39	0,25			
ARGISSOLO VERMELHO Eutrófico abrupto – P5									
Ac	0-12	71,28	2,65	0,04	0,83	0,78	0,94	0,81	0,16
BA	12,-44	62,76	1,78	0,03	0,42	0,26	0,62	0,72	0,09
Bt1	44-75	63,21	1,61	0,03	0,34	0,16	0,48	0,66	0,09
Bt2	75-124	60,59	1,37	0,02	0,26	0,06	0,23	0,64	0,10
Bt3	124-170+	54,27	1,56	0,03	0,22	0,03	0,13	0,57	0,10
Média		62,42	1,79		0,41	0,26			

Esta uniformidade na relação Fed/Arg (Tabela 10) não foi observada nos solos com plintita estudados por Anjos, Franzmeier e Schulze (1995) no Maranhão, nos quais, os valores da relação Fed/Arg entre horizontes oscilaram de 0,14 a 0,02, assim os autores

afirmaram que este comportamento é indicativo de segregação de óxidos de ferro durante a formação de plintita.

Blume e Schwertmann (1969) sugerem que quando a relação Fed e Argila são uniformes indica que a argila e os óxidos de Fe estão sendo mobilizados juntos, fato este visto no presente trabalho.

Quanto às formas de manganês, pode-se notar uma grande variação dos teores deste elemento nos perfis estudados, existindo tanto formas bem cristalizadas como mal cristalizadas. No entanto, a maioria do manganês encontrado encontra-se numa fase de baixa cristalinidade (Tabela 8), isso é demonstrado pela alta relação entre as formas de baixa cristalinidade e de alta cristalinidade (Mno/Mnd). Carvalho Filho *et al.* (2011) estudando óxidos de manganês em solos do Quadrilátero Ferrífero (MG) encontraram valores elevados para a relação Mno/Mnd, evidenciando a maior proporção de manganês em forma de baixa cristalinidade.

Pode-se observar que os teores de Mno e os valores da relação Mno/Mnd são elevados nos horizontes superficiais (Tabela 10), onde ocorre acúmulo de matéria orgânica que tende a precipitar numa molécula organo-mineral. Entretanto, nos perfis que apresentam impedimentos físicos à dinâmica da água, como no horizonte B/Ccfn do perfil P1 e Cv do perfil P3, também são encontrados valores mais elevados da relação Mno/Mnd.

4.1.4 Mineralogia da fração argila

A difratometria de raios – X indica que os perfis apresentam semelhanças (Figuras 4 a 8), podendo-se observar que os principais minerais são caulinita, mica – ilita, hematita, goethita e anatásio. Esses minerais encontrados na área de estudo também foram identificados por outros autores em solos desenvolvidos de calcário (BAUTISTA *et al.*, 2011; MOTA *et al.*, 2007; DURN; SLOVENEK; COVIC, 2001; OLIVEIRA *et al.*, 1998; MUGLLER *et al.*, 1996; BELLANCA *et al.*, 1996; BOERO; SCHWERTMANN, 1989).

Bellanca *et al.* (1996) e Laveuf *et al.* (2009) relata que a abundância de ilita e caulinita nos solos deve estar relacionada com a presença destes minerais no material de origem dos solos. Os difratogramas de raios - X do resíduo do material calcário (Figura 3) mostram a presença de mica – ilita, no entanto, devido ao uso de HCl na dissolução dos carbonatos, provavelmente alguns minerais foram afetados dificultando a sua identificação.

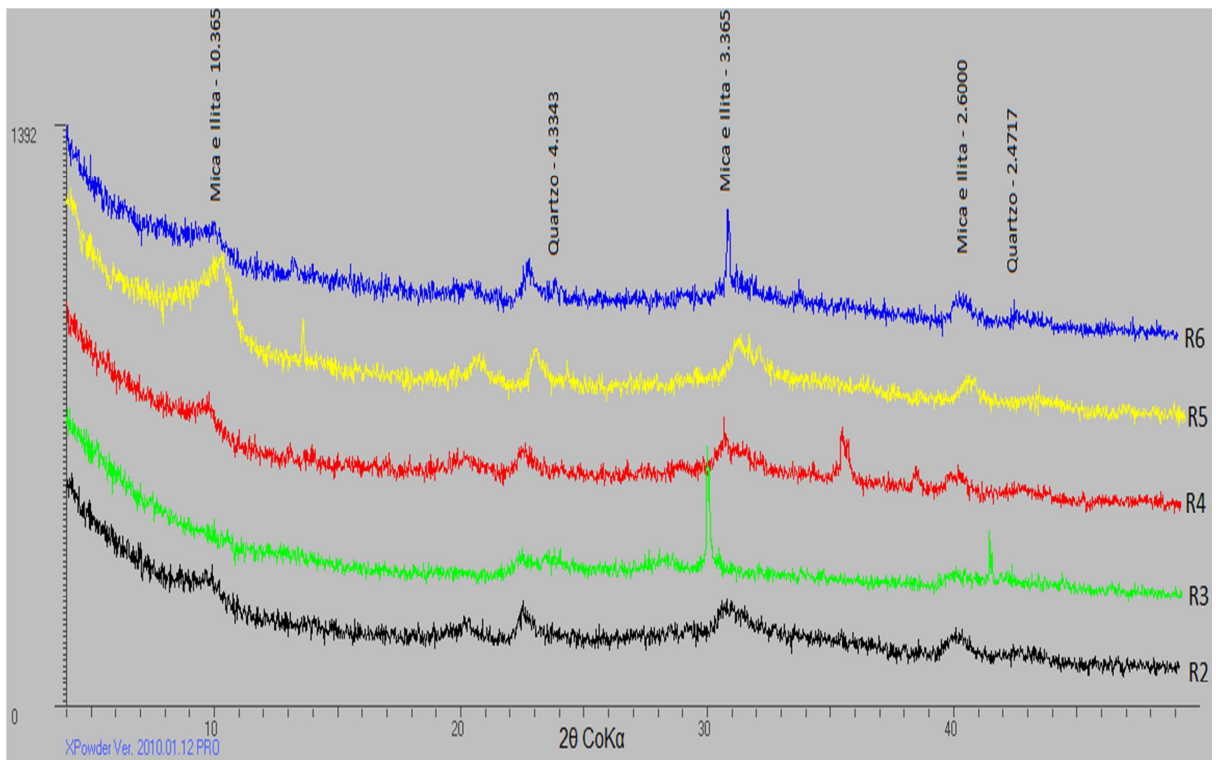
O predomínio de caulinita nos solos estudados e a não ocorrência de minerais expansivos como esmectita, vermiculita, montmorilonita, indica uma passagem direta de mica

para caulinita, conforme observado por Melo *et al.* (2003), Luz, Santos e Mermut (1992) e Garcia-Gonzalez e Recio (1988).

Melo *et al.* (2003) estudando Latossolos, Argissolos e Nitossolos da região do Triângulo Mineiro, afirma que mesmo em solos jovens, a caulinita foi o mineral predominante, em que, altas temperaturas e umidade e a boa drenagem do ambiente favorecem o intemperismo. As condições climáticas citadas anteriormente, não se enquadram nas condições atuais, indicando provavelmente que os solos desenvolvidos neste ambiente estão relacionados a paleoclimas do que ao próprio clima atual.

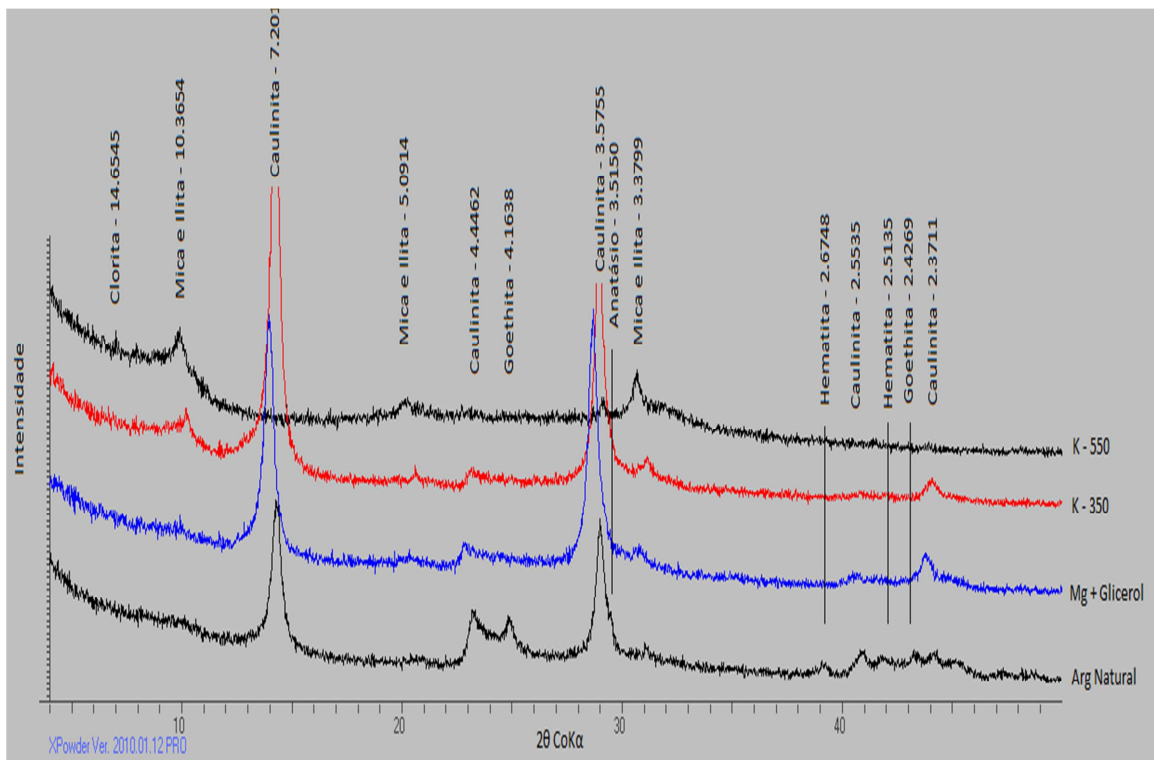
A presença de hematita é favorecida pela presença de um clima no qual tem-se condições úmidas e frio, resultando numa maior liberação de ferro, formando ferrihidrita e posteriormente uma nova mudança climática com um ambiente seco e quente, formando assim o mineral hematita em maior proporção que goethita (Boero; Schwertmann, 1989; Bellanca *et al.*, 1996). Outros fatores favorecem a formação deste mineral, pH neutro a alcalino, baixo teor de matéria orgânica e boa drenagem.

Figura 3 – Difratoograma de raios – X das amostras de calcários coletadas próximas da área de estudo. Nome do mineral seguido pelo espaçamento basal em Ângstrom (Å).



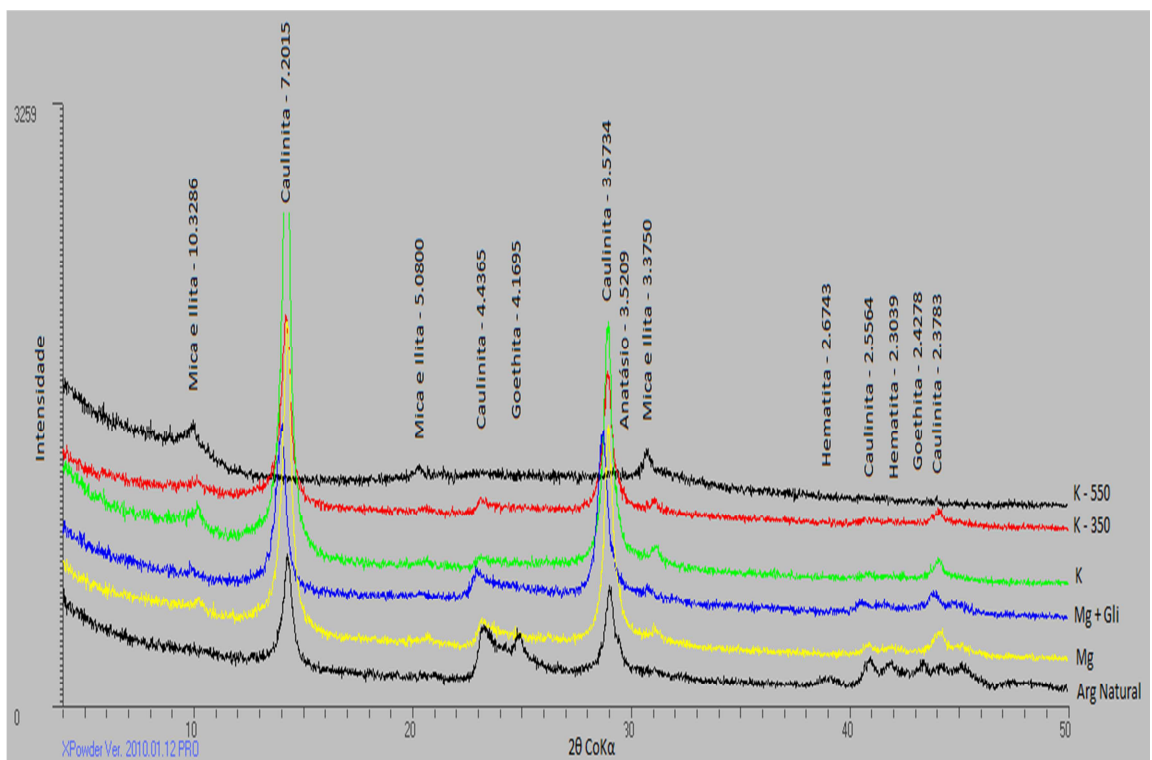
Fonte: O Autor.

Figura 4 – Difratoograma de raios – X da fração argila do horizonte Btcn do perfil 1. Nome do mineral seguido pelo espaçamento basal em Ângstrom (Å).



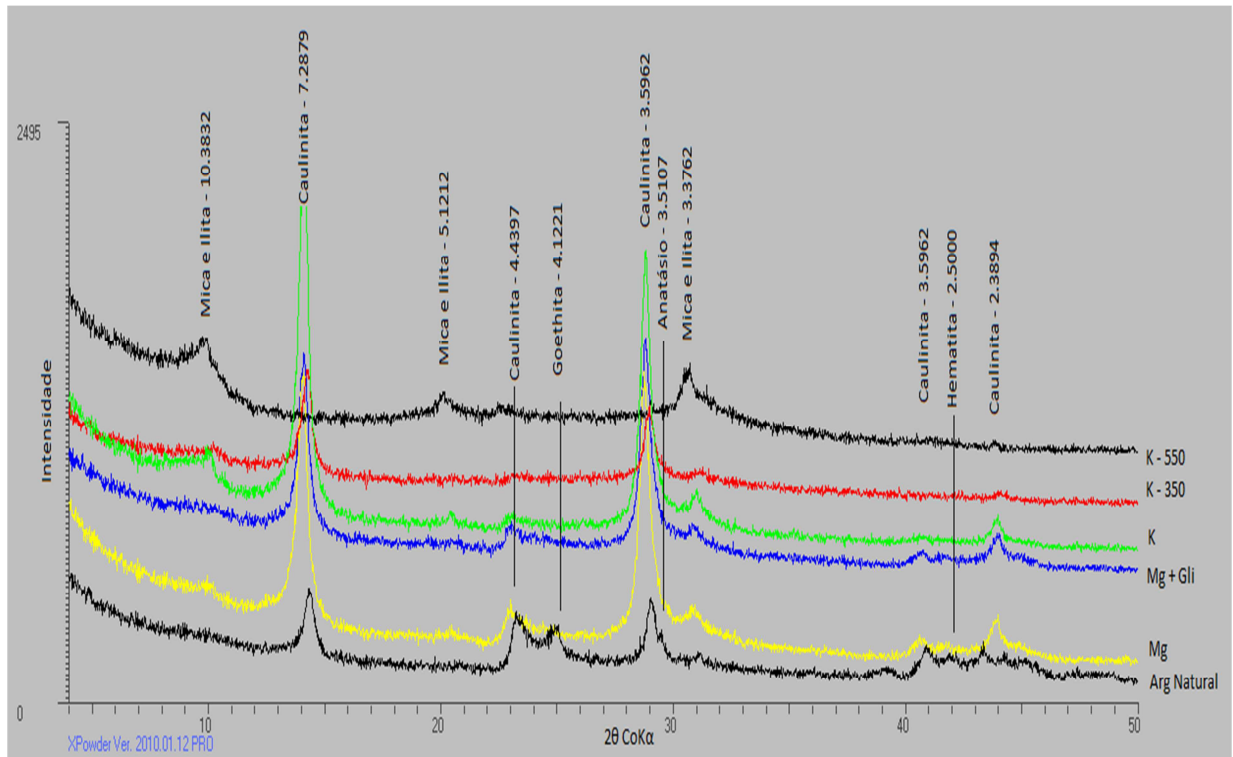
Fonte: O autor.

Figura 5 – Difratoograma de raios – X da fração argila do horizonte Bi do perfil 2. Nome do mineral seguido pelo espaçamento basal em Ângstrom (Å).



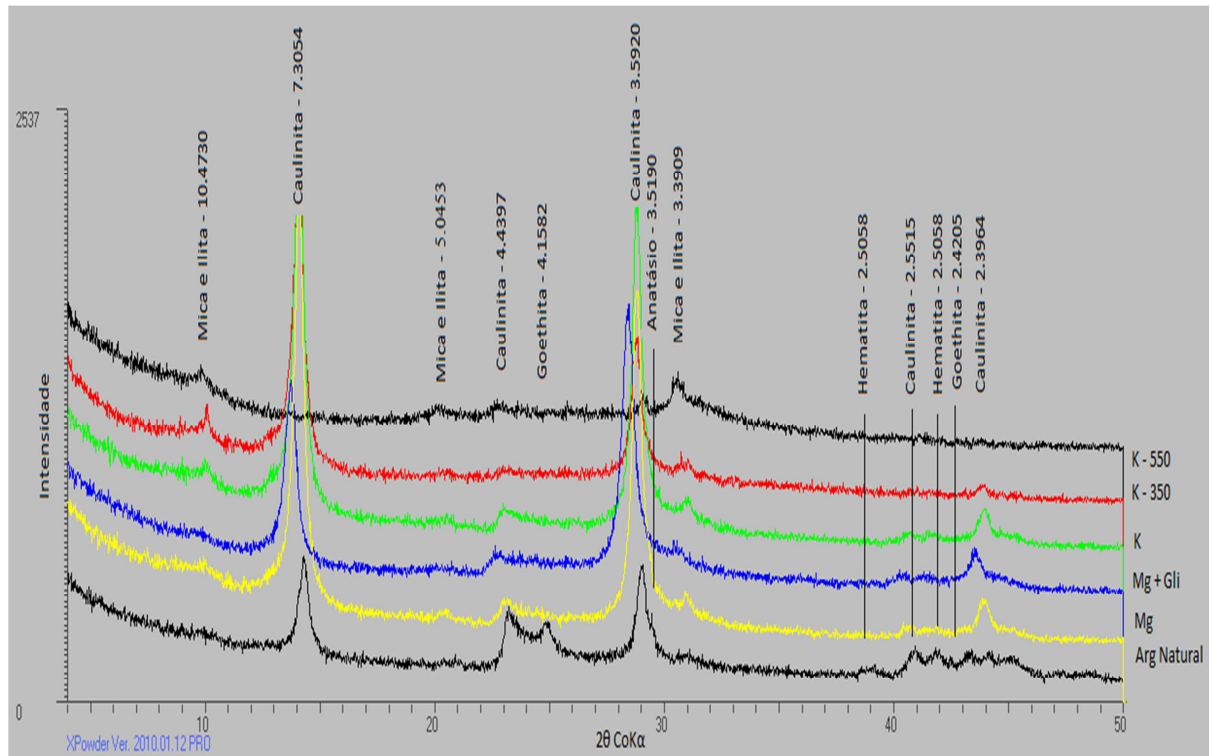
Fonte: O autor.

Figura 6 – Difratoograma de raios – X da fração argila do horizonte Bt do perfil 3. Nome do mineral seguido pelo espaçamento basal em Ângstrom (Å).



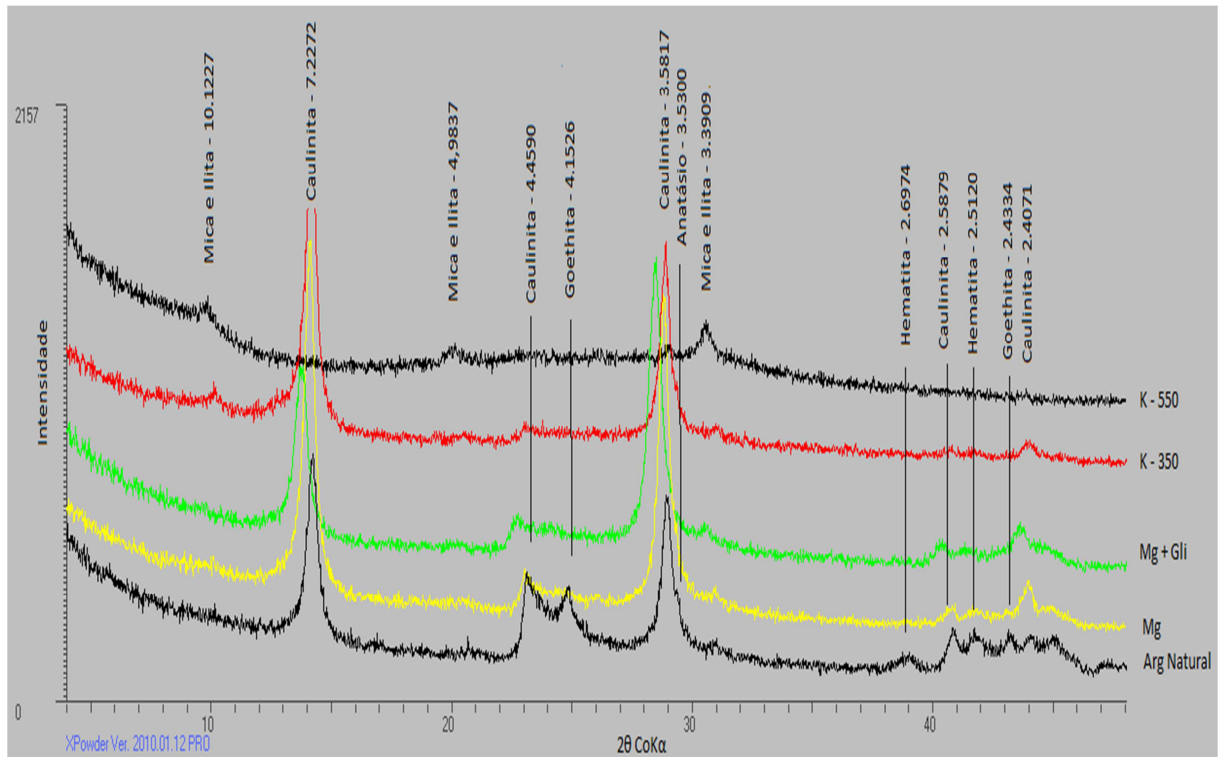
Fonte: O autor.

Figura 7 – Difratoograma de raios – X da fração argila do horizonte Bic do perfil 4. Nome do mineral seguido pelo espaçamento basal em Ângstrom (Å).



Fonte: O autor.

Figura 8 – Difratoograma de raios – X da fração argila do horizonte Bt do perfil 5. Nome do mineral seguido pelo espaçamento basal em Ângstron (Å).



Fonte: O autor.

4.2 Caracterização química, mineralógica e micromorfológica dos nódulos e concreções

4.2.1 Ataque total

Os teores dos elementos presentes nas concreções foram extraídos pelo emprego de ácidos fortes (HF + HCl + HNO₃) e são apresentados nas tabelas 11, 12, 13, 14 e 15.

O perfil P5 apresenta a maior média geral do teor de ferro 451 g kg⁻¹ (Tabela 11). As concreções neste perfil são de formato esférico, de cores escuras, sendo estas semelhantes a “chumbinho de caça”. Neste perfil foram observados os maiores teores de ferro 426 e 465 g kg⁻¹ que estão na classe C1 e C2, quando comparado com os demais perfis. Os maiores teores de ferro, considerando os três tipos de nódulos, foram encontrados no perfil P5 com média de 450 g kg⁻¹ e o menor teor médio foi de 414 g kg⁻¹ no perfil P1.

A melhor drenagem encontrada no perfil P5 não favorece longos períodos do ciclo de oxidação e redução, responsáveis pela formação de concreções de maiores diâmetros, sendo este fato notado pela ausência de concreções do tipo C3 neste perfil; as concreções encontradas neste foram as da classe C1 e C2.

Tabela 11 – Teores de Ferro, Alumínio e Titânio obtidos pelo ataque total e expressos na forma de óxidos em diferentes classes de concreções.

Hor	Prof (cm)	Fe ₂ O ₃				Al ₂ O ₃				TiO ₂			
		C1	C2	C3	Méd Hor	C1	C2	C3	Méd Hor	C1	C2	C3	Méd Hor
		g kg ⁻¹											
ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Eutrófico abrutico plintico – P1													
Apc	0 - 13	409	420	515	448	295	227	256	259	8,95	8,59	8,53	8,69
ABcn	13 - 23	425	450	503	460	315	254	258	275	8,88	8,97	8,98	8,94
Btcn	23 - 50	409	438	468	438	302	229	239	257	8,07	8,34	8,14	8,18
Btcfn	50 - 70	-	431	407	419	-	290	230	260	-	8,63	8,42	8,52
Btcfn2	70 - 103	418	391	300	370	309	258	236	268	7,95	8,41	8,35	8,24
B/Ccfn	103 - 153+	312	389	349	350	166	266	292	241	8,09	8,81	8,85	8,58
	Média	395	420	424	414	277	254	252	260	8,39	8,62	8,55	8,53
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico latossólico – P2													
Apc	0 - 18	385	519	463	456	216	288	284	263	7,59	8,56	9,70	8,61
Ac2	18 - 37	420	488	438	449	309	268	260	279	6,76	8,99	8,70	8,15
Bi1	37 - 60	419	458	434	437	329	226	257	271	9,38	8,55	9,67	9,20
Bi2	60 - 95	394	454	449	432	294	242	272	269	8,23	8,66	9,09	8,66
Bi3	95 - 166	384	475	439	433	217	249	297	254	6,83	8,98	8,98	8,27
Bicf4	166 - 180	341	421	332	365	334	313	257	301	10,04	9,71	9,32	9,69
Bicf5	180 - 253+	385	404	379	389	340	262	259	287	8,42	9,42	9,88	9,24
	Média	390	460	419	423	291	264	269	275	8,18	8,98	9,33	8,83
ARGISSOLO VERMELHO AMARELO Eutrófico abrutico – P3													
Ac	0 - 29	350	494	458	434	197	325	286	269	7,24	8,37	8,67	8,09
Bt1	29 - 51	409	448	471	443	305	336	307	316	7,01	7,78	7,69	7,49
Bt2	51 - 86	394	455	385	411	190	258	313	254	6,62	7,89	7,76	7,42
Btc3	86 - 110	418	476	406	434	315	248	362	308	8,04	7,95	7,77	7,92
Btc4	110 - 140	368	405	369	381	296	295	293	295	8,41	8,08	6,85	7,78
Cv1	140 - 160	405	456	406	423	320	312	279	304	7,93	8,20	8,20	8,11
	Média	391	456	416	421	271	296	307	291	7,54	8,05	7,82	7,80
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico latossólico – P4													
Apc	0 - 31	401	463	437	434	301	274	295	290	8,61	7,53	7,42	7,85
BAC	31 - 54	419	472	425	439	330	264	375	323	7,86	7,81	8,46	8,04
Bic1	54 - 93	395	416	399	403	247	216	306	256	8,53	7,41	8,01	7,98
Bic2	93 - 135	400	435	414	416	304	199	322	275	7,42	6,61	7,44	7,16
Bic3	135 - 162+	402	480	387	423	304	301	340	315	8,84	7,34	8,33	8,17
	Média	404	453	412	423	297	251	328	292	8,25	7,34	7,93	7,84
ARGISSOLO VERMELHO Eutrófico abrutico – P5													
Ac	0 - 12	445	446	-	445	285	286	-	285	8,77	7,89	-	8,33
BA	12 - 44	411	476	-	444	205	292	-	248	5,78	8,15	-	6,97
Bt1	44 - 75	419	469	-	444	330	283	-	307	7,86	6,53	-	7,19
Bt2	75 - 124	430	461	-	446	229	258	-	244	5,85	5,00	-	5,42
Bt3	124 - 170+	-	475	-	475	-	260	-	260	-	4,65	-	4,65
	Média	426	465		451	262	276		269	7,07	6,44		6,51

A medida que ocorre redução nas formas de ferro Fe⁺³ para Fe²⁺, as concreções sofrem processo de desestabilização permitindo assim movimentação do Fe²⁺ no solo e este

sendo depositado nos horizontes mais inferiores do perfil P5, fato este notado nos teores de ferro deste perfil, pois apresentam os maiores teores deste elemento no solo.

As concreções e nódulos com os menores e maiores teores de ferro foram encontrados no perfil P1, com o teor mínimo de 300 e o máximo de 515 g kg⁻¹. Neste perfil os menores teores de ferro, entre as três classes de concreções, foram encontrados nos horizontes Btcfn2 e B/Ccfn. Deve-se destacar que, na descrição de campo, foi relatada a ocorrência de nódulos e concreções com menor grau de cimentação, os quais podiam ser quebrados com a mão, fato que pode ser relacionado ao processo de degradação dos nódulos.

O teor de alumínio nas concreções (Tabela 11) está relacionado principalmente com a presença do argilomineral caulinita. O teor mínimo encontrado foi de 166 g kg⁻¹ no perfil P1 e o teor máximo foi de 375 g kg⁻¹ no perfil 4.

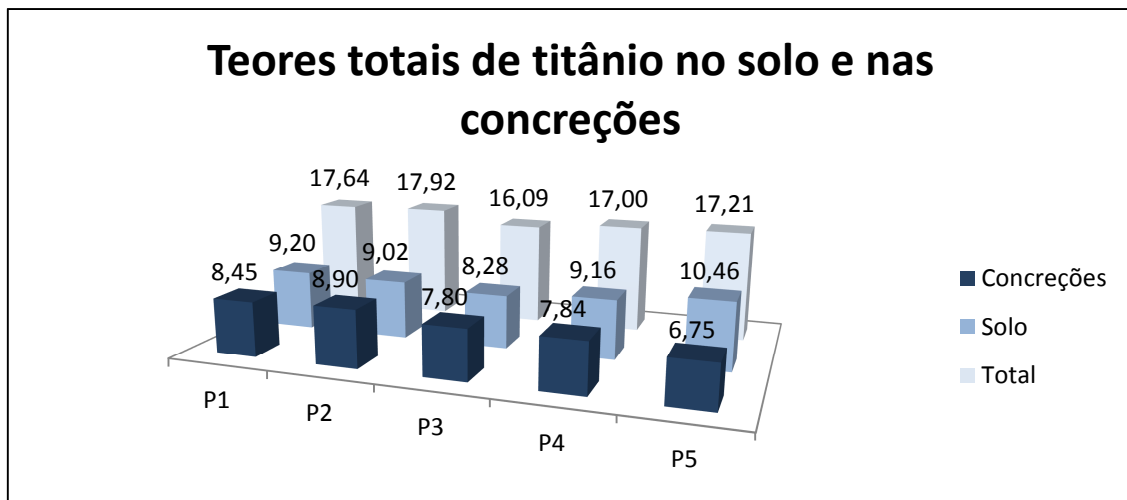
Os teores de titânio nas concreções apresentaram (Tabela 11), de maneira geral certa uniformidade nos perfis P1, P2, P3 e P4, no entanto, o perfil P5 apresentou distribuição heterogênea entre as concreções dentro do perfil, com valores oscilando de 4,65 a 8,77 g kg⁻¹. Deve-se ressaltar que o perfil P5 apresenta as concreções e nódulos com a menor média geral de titânio (6,51 g kg⁻¹) e o solo com a maior média deste elemento (10,46 g kg⁻¹) (Tabela 2).

Realizando-se o somatório dos teores de titânio do solo com os teores das concreções, ambos extraídos pelo ataque de ácidos fortes, tem-se uma média geral mínima e máxima de 16,09 e 17,94 g kg⁻¹, respectivamente (Gráfico 1). A pequena variação entre o teor máximo e mínimo evidencia a formação das concreções *in situ*, pois grandes variações neste somatório entre os perfis pode servir como indicador quanto a formação das concreções, se estas foram formadas *in situ* ou em outro ambiente e que foram transportadas e adicionadas nestes perfis.

No horizonte Bt3 do perfil P5 é encontrado o menor teor de titânio 4,65 g kg⁻¹ nos três tipos de concreção estudados e o maior teor deste elemento no solo 10,99 g kg⁻¹, corroborando com este aspecto da relação inversa entre o teor de ferro no solo e na concreção, sugerindo a formação das concreções *in situ*.

Os teores de manganês nos nódulos e concreções (Tabela 12) não apresentam uma distribuição uniforme nos perfis estudados. O maior e o menor teor de manganês encontrado foi de 11056 mg kg⁻¹ na classe tipo C3 do perfil P3 e de 253 mg kg⁻¹ na classe C1 do perfil P3, respectivamente. O maior e o menor teor médio de manganês dos três tipos de concreções foi encontrado nos perfis P3 e P5, com 4267 e 939 mg kg⁻¹.

Gráfico 1 – Teores totais de titânio no solo e nas concreções



Fonte: O autor.

Os teores de manganês nas concreções são baixos quando comparado com nódulos e concreções estudados por outros autores, no entanto, existe semelhança quanto a relação direta entre o tamanho das concreções e o teores de manganês nas concreções (TIMOFEEVA, 2008; ZHANG; KARATHANASIS, 1997; PHILLIPPE *et al.*, 1972)

O perfil P3 apresentou os maiores teores médio de manganês nas classes C1, C2 e C3 e os maiores teores médios por horizonte. Entre os solos estudados, este perfil foi o único que apresentou um forte impedimento físico a percolação de água, favorecendo assim a maior concentração de manganês no solo, que por ciclos de redução e oxidação este elemento tornou-se constituinte das concreções.

De maneira geral pode-se considerar que as concreções são ferruginosas, pois os teores de ferro apresentam-se elevados quando comparado com os teores de manganês, e os teores de manganês nestas concreções é baixo quando comparado com outras concreções manganosas, conforme os teores encontrados por diversos autores; 170g kg⁻¹ (Taira; Kitano; Kaneshina, 1981), 123 g kg⁻¹ (Uzochukwu, Dixon; 1986), 144 g kg⁻¹ (White; Dixon, 1996), 34 g kg⁻¹ (Wen-Feng *et al.*, 2006), 50 g kg⁻¹ (Oliveira, 2001).

O menor teor de potássio encontrado foi de 270 mg kg⁻¹ na concreção do tipo C3 do perfil P3 e o maior foi de 1870 mg kg⁻¹ na concreção do tipo C3 no perfil P1, sendo que este perfil apresentou o maior teor médio de 1145 mg kg⁻¹.

Os teores de potássio encontrado nas concreções são inferiores aos obtidos por outros autores, que relatam teores médios variando entre 8800 mg kg⁻¹ a 9500 mg kg⁻¹ (Zhang; Karathanasis, 1997), 7600 mg kg⁻¹ (White; Dixon, 1996), 6800 mg kg⁻¹ (Oliveira, 1999). Alguns destes autores citam que há uma relação direta entre o tamanho da concreção e

o teor de potássio na concreção, comportamento não observado nestes solos da Chapada do Apodi.

Tabela 12 – Teores de Manganês, Potássio e Vanádio obtidos pelo ataque total em diferentes classes de concreções.

		MnO				K ₂ O				V			
		C1	C2	C3	Méd Hor	C1	C2	C3	Méd Hor	C1	C2	C3	Méd Hor
Hor	Prof (cm)	mg kg ⁻¹											
ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Eutrófico abruptico plúntico – P1													
Apc	0 - 13	900	994	1019	971	1035	1364	912	1104	684	676	713	691
Abcn	13 - 23	1179	1435	947	1187	1101	902	1160	1054	659	744	737	714
Btcn	23 - 50	1162	2126	2442	1910	996	1471	1103	1190	626	721	658	668
Btcfn	50 - 70		1753	7414	4583		1304	1241	1272		669	598	633
Btcfn2	70 - 103	754	1087	2723	1521	684	1215	1870	1257	568	594	474	545
B/Ccfn	103 - 153+	253	1967	2824	1681	631	1363	987	994	494	555	567	539
	Média	850	1560	2895	1976	889	1270	1212	1145	606	660	624	632
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico latossólico – P2													
Apc	0 - 18	602	1320	1037	986	826	1305	648	927	561	697	745	667
A2c	18 - 37	973	1394	1705	1357	662	1278	1827	1256	628	720	670	673
Bi1	37 - 60	1109	1535	1832	1492	1081	556	456	697	679	714	699	697
Bi2	60 - 95	1173	1625	771	1190	954	583	668	735	599	681	695	658
Bi3	95 - 166	837	2703	2750	2097	678	749	1313	913	490	727	656	624
Bicf4	166 - 180	1540	1373	675	1196	1129	594	1142	955	590	668	518	592
Bicf5	180 - 253	2135	4387	2612	3045	1003	675	944	874	514	621	585	573
	Média	1196	2048	1626	1623	905	820	1000	908	580	690	652	641
ARGISSOLO VERMELHO AMARELO Eutrófico abruptico – P3													
Ac	0 - 29	435	1561	1283	1093	495	1092	462	683	548	687	667	634
Bt1	29 - 51	1488	3832	2604	2641	847	369	1640	952	553	659	644	619
Bt2	51 - 86	1236	4275	11056	5522	602	397	270	423	516	673	561	584
Btc3	86 - 110	1421	2549	10361	4777	941	562	481	662	636	690	659	662
Btc4	110 - 140	3813	6506	4681	5000	1617	408	1127	1051	590	618	516	575
Cv1	140 - 160	4002	4823	10872	6566	1116	489	955	853	611	670	627	636
	Média	2066	3924	6810	4267	937	553	822	771	576	666	612	618
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico latossólico – P4													
Apc	0 - 31	1542	1268	1441	1417	1121	1208	1178	1169	653	646	576	625
BAc	31 - 54	1434	1683	1161	1426	1090	1113	715	973	600	678	605	628
Bic1	54 - 93	548	1429	2192	1390	846	1367	1284	1165	657	575	551	594
Bic2	93 - 135	634	648	552	612	889	1223	1117	1076	586	576	565	575
Bic3	135 - 162+	1171	1559	5808	2846	1112	993	1029	1045	680	630	585	632
	Média	1066	1317	2231	1538	1012	1181	1065	1086	635	621	576	611
ARGISSOLO VERMELHO Eutrófico Plúntico – P5													
Ac	0 - 12	1162	854		1008	1001	726		863	731	682		707
BA	12 - 44	530	928		729	497	974		736	474	734		604
Bt1	44 - 75	1434	834		1134	1090	917		1003	600	659		630
Bt2	75 - 124	388	889		639	499	1054		777	492	456		474
Bt3	124 - 170+		1184		1184		1684		1684		437		437
	Média	878	938		939	772	1071		1012	574	594		570

White e Dixon (1996) encontraram um valor de 7600 mg kg^{-1} de potássio em concreções formadas em um perfil de Vertisol no Texas, este valor foi atribuído a oclusões de potássio como composto estrutural dos filossilicatos.

Os teores de Vanádio nas concreções (Tabela 12) apresentam variação entre 437 mg kg^{-1} na concreção do tipo C2 do perfil P5 a 745 mg kg^{-1} na concreção do tipo C3 no perfil P2, sendo que neste perfil foi observado os maiores teores deste elemento. Os teores de vanádio estão mais elevados do que os encontrados em outros solos (Oliveira, 1999). Os teores elevados de vanádio estão diretamente relacionados com os teores de ferro, pois existe uma correlação significativa entre esses elementos (Tabela 16).

Os teores de cobalto (Tabela 13), zircônio e níquel (Tabela 15) estão diretamente relacionados com os tamanhos das concreções, aumentando o teor de cada elemento a medida que se aumenta o diâmetro do nódulo (Timofeeva, 2008).

O elemento cromo (Tabela 13) foi o único que apresentou relação inversa entre o teor deste elemento e o tamanho da concreção, provavelmente está relação inversa se deva a uma não adsorção por manganês, fato este notado pela não correlação (Tabela 16) entres estes elementos nas concreções.

Os elementos cobre (Tabela 13), fósforo, chumbo e zinco (Tabela 14) não apresentaram relação entre os tamanhos das concreções e os seus teores totais (Taira; Kitano; Kaneshina, 1981; Palumbo *et al.*, 2001; Wen-Feng *et al.*, 2006; Timofeeva, 2008; Uzoichukwu; Dixon, 1986; Zhang; Karathanasis, 1997; Phillippe *et al.*, 1972).

Tabela 13 – Teores de Cobalto, Cromo e Cobre obtidos pelo ataque total em diferentes classes de concreções.

Hor	Prof (cm)	Co				Cr				Cu			
		C1	C2	C3	Méd Hor	C1	C2	C3	Méd Hor	C1	C2	C3	Méd Hor
		mg kg ⁻¹											
ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Eutrófico abruptico plintico – P1													
Apc	0 - 13	6	36	42	28	793	686	554	678	81	125	114	107
Abcn	13 - 23	8	37	41	29	696	672	580	650	85	120	117	107
Btcn	23 - 50	14	60	53	42	726	648	451	608	76	101	105	94
Btcfn	50 - 70		46	116	81		588	420	504		107	111	109
Btcfn2	70 - 103	6	34	66	35	648	530	343	507	68	79	49	65
B/Ccfn	103 - 153+	39	28	59	42	553	473	394	473	50	73	53	59
	Média	15	40	63	43	683	599	457	570	72	101	92	90
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico latossólico – P2													
Apc	0 - 18	28	36	33	32	666	585	481	577	61	82	114	86
A2c	18 - 37	6	41	36	28	707	662	459	609	76	103	83	87
Bi1	37 - 60	7	35	44	29	832	625	538	665	74	98	91	88
Bi2	60 - 95	2	40	21	21	637	613	548	599	78	98	86	87
Bi3	95 - 166	45	57	54	52	630	650	535	605	49	108	98	85
Bicf4	166 - 180	20	46	14	27	576	608	376	520	72	106	36	71
Bicf5	180 - 253	9	70	32	37	579	434	362	458	75	101	95	90
	Média	17	46	34	32	661	597	471	576	69	100	86	85
ARGISSOLO VERMELHO AMARELO Eutrófico abruptico – P3													
Ac	0 - 29	47	46	49	47	633	633	393	553	60	178	246	161
Bt1	29 - 51	8	89	62	53	732	611	638	660	63	178	216	152
Bt2	51 - 86	47	91	193	111	687	677	460	608	59	218	164	147
Btc3	86 - 110	10	76	231	106	816	717	479	671	69	247	166	161
Btc4	110 - 140	65	139	97	100	638	500	387	508	67	234	178	160
Cv1	140 - 160	63	68	102	78	772	493	357	541	86	183	194	154
	Média	40	85	122	82	713	605	452	590	67	206	194	156
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico latossólico – P4													
Apc	0 - 31	7	41	32	27	714	586	407	569	80	166	201	149
BAC	31 - 54		47	31	39	761	675	437	624	74	270	181	175
Bic1	54 - 93	33	44	42	39	827	581	439	616	80	277	221	192
Bic2	93 - 135		35	23	29	694	580	452	575	66	260	191	172
Bic3	135 - 162+	7	54	90	50	852	641	420	638	99	304	356	253
	Média	16	44	44	37	770	612	431	604	80	255	230	188
ARGISSOLO VERMELHO Eutrófico Plintico – P5													
Ac	0 - 12	10	30		20	999	621		810	96	262		179
BA	12 - 44	3	41		22	704	770		737	47	206		126
Bt1	44 - 75		48		48	761	557		659	74	223		149
Bt2	75 - 124		18		18	739	489		614	59	177		118
Bt3	124 - 170+		18		18		584		584		202		202
	Média	6	31		25	801	604		681	69	214		155

Tabela 14 – Teores de Fósforo, Chumbo e Zinco obtidos pelo ataque total em diferentes classes de concreções.

		P				Pb				Zn			
		C1	C2	C3	Méd Hor	C1	C2	C3	Méd Hor	C1	C2	C3	Méd Hor
Hor	Prof (cm)	mg kg-1											
ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Eutrófico abruptico plintico – P1													
Apc	0 - 13	255	389	172	272	256			256	54	88	153	98
Abcn	13 - 23	238	221	272	244	263			263	51	111	137	100
Btcn	23 - 50	148	308	152	203	713	58	64	278	45	82	178	102
Btcfn	50 - 70		221	100	161		67	346	207		95	113	104
Btcfn2	70 - 103	439	204	188	277	321	32	156	170	39	65	92	65
B/Ccfn	103 - 153+	93	170	145	136	168	56	169	131	50	90	91	77
	Média	235	252	172	215	344	53	184	217	48	88	127	91
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico latossólico – P2													
Apc	0 - 18	186	244	290	240	206	3	7	72	58	108	101	89
A2c	18 - 37	159	347	289	265	333	12	30	125	46	110	94	84
Bi1	37 - 60	114	328	270	237	189	15	7	70	45	98	86	77
Bi2	60 - 95	140	315	249	234	90	9	12	37	55	94	81	77
Bi3	95 - 166	164	333	271	256	687	38	25	250	24	103	96	74
Bicf4	166 - 180	269	303	256	276	530	16		273	40	102	53	65
Bicf5	180 - 253	130	259	178	189	876	146	87	370	47	96	91	78
	Média	166	304	258	243	416	34	28	171	45	102	86	78
ARGISSOLO VERMELHO AMARELO Eutrófico abruptico – P3													
Ac	0 - 29	195	404	382	327	287			287	30	115	124	90
Bt1	29 - 51	204	376	421	334	663			663	39	95	93	76
Bt2	51 - 86	127	420	266	271	1095	99	183	459	34	110	130	91
Btc3	86 - 110	157	411	246	271	692	27	202	307	51	124	162	112
Btc4	110 - 140	78	371	294	248	2722	178	58	986	34	98	75	69
Cv1	140 - 160	125	313	190	209	2535	10	69	871	46	104	101	84
	Média	148	383	300	277	1332	78	128	596	39	108	114	87
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico latossólico – P4													
Apc	0 - 31	230	413	345	329	183	26	43	84	46	125	88	86
BAC	31 - 54	123	401	237	254	725		55	390	34	184	77	98
Bic1	54 - 93	70	302	253	208	561	1	146	236	50	106	78	78
Bic2	93 - 135	152	326	318	266		85		85	36	205	202	148
Bic3	135 - 162+	136	282	235	218	540		114	327	58	110	106	91
	Média	142	345	278	255	502	37	89	224	45	146	110	100
ARGISSOLO VERMELHO Eutrófico Plintico – P5													
Ac	0 - 12	282	329		305	358			358	68	110		89
BA	12 - 44	84	513		298	250	160		205	30	117		74
Bt1	44 - 75	123	388		255	725	103		414	34	72		53
Bt2	75 - 124	168	269		218	282	3		142	24	132		78
Bt3	124 - 170+		437		437		46		46		90		90
	Média	164	387		303	404	78		233	39	104		77

Tabela 15 – Teores de Zircônio e Níquel obtidos pelo ataque total em diferentes classes de concreções.

Hor	Prof (cm)	Zr			Ni				
		C1	C2	C3	Méd Hor	C1	C2	C3	Méd Hor
mg kg-1									
ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Eutrófico abrupto plúntico – P1									
Apc	0 - 13	148	154	162	155	46	93	94	78
Abcn	13 - 23	103	186	190	160	42	78	91	70
Btcn	23 - 50	91	185	172	149	39	94	100	78
Btcfn	50 - 70		176	162	169		91	91	91
Btcfn2	70 - 103	126	179	158	154	33	76	68	59
B/Ccfn	103 - 153+	129	171	822	374	17	67	72	52
	Média	119	175	278	194	35	83	86	71
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico latossólico – P2									
Apc	0 - 18	119	156	183	153	26	88	89	68
A2c	18 - 37	101	168	160	143	43	89	82	71
Bi1	37 - 60	153	168	132	151	41	83	72	66
Bi2	60 - 95	133	107	170	137	34	80	78	64
Bi3	95 - 166	114	168	177	153	17	86	85	63
Bicf4	166 - 180	158	129	160	149	45	87	69	67
Bicf5	180 - 253	123	174	178	159	42	85	81	69
	Média	129	153	166	149	35	85	79	67
ARGISSOLO VERMELHO AMARELO Eutrófico abrupto – P3									
Ac	0 - 29	115	41	244	134	23	75	87	62
Bt1	29 - 51	99	108	122	110	32	70	78	60
Bt2	51 - 86	112	171	60	114	22	77	73	57
Btc3	86 - 110	104	132	112	116	37	79	93	70
Btc4	110 - 140	135	272	245	218	45	81	61	62
Cv1	140 - 160	98	156	168	141	47	88	81	72
	Média	111	147	158	139	34	78	79	64
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico latossólico – P4									
Apc	0-31	102	372	325	266	42	66	53	54
BAc	31-54	125	346	331	268	36	82	62	60
Bic1	54-93	136	362	223	240	38	76	62	59
Bic2	93-135	121	440	271	278	25	60	49	45
Bic3	135-162+	146	457	578	394	47	76	87	70
	Média	126	396	346	289	38	72	63	57
ARGISSOLO VERMELHO Eutrófico Plúntico – P5									
Ac	0 - 12	155	340		247	47	53		50
BA	12 - 44	97	397		247	12	82		47
Bt1	44 - 75	125	506		316	36	100		68
Bt2	75 - 124	97	89		93	27	86		56
Bt3	124 - 170+		115		115		70		70
	Média	119	289		204	30	78		58

Tabela 16 – Matriz de correlação entre os elementos estudados em concreções de diferentes tamanhos encontrados na Chapada do Apodi – CE.

	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	K ₂ O	V	Co	Cr	Cu	Ni	Zn	Zr	P	Pb
Fe ₂ O ₃	1													
Al ₂ O ₃	-0,006	1												
MnO	-0,270	0,277	1											
TiO ₂	-0,221	0,324	0,168	1										
K ₂ O	-0,162	0,074	-0,066	0,111	1									
V	0,609	0,200	-0,081	0,489	-0,159	1								
Co	-0,256	0,109	0,872	0,118	-0,125	-0,064	1							
Cr	0,343	-0,050	-0,496	-0,163	-0,225	0,357	-0,466	1						
Cu	0,320	0,117	0,272	-0,254	-0,049	0,097	0,321	-0,248	1					
Ni	0,343	0,144	0,402	0,297	0,177	0,394	0,471	-0,507	0,479	1				
Zn	0,282	-0,141	0,268	-0,035	-0,030	0,171	0,352	-0,340	0,522	0,548	1			
Zr	0,008	0,074	0,007	0,006	0,128	0,047	0,104	-0,292	0,503	0,319	0,317	1		
P	0,568	0,057	-0,056	-0,124	-0,101	0,344	0,077	0,018	0,554	0,435	0,329	0,248	1	
Pb	-0,242	0,132	0,031	-0,061	0,100	-0,148	-0,021	0,328	-0,286	-0,416	-0,329	-0,209	-0,425	1

Os valores em negrito são diferentes de 0 com um nível de significância de 5%.

Número de observações igual a 70 entre as classes C1, C2 e C3

4.2.2 Elementos extraídos por ditionito e oxalato nos nódulos e concreções

Os resultados da extração por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB), relacionados aos óxidos de alta cristalinidade, mostram que as diferentes classes de concreções apresentam teores de ferro (Fed) variando entre 167 e 237 g kg⁻¹ nos horizontes B dos solos estudados (Tabela 17). Estes resultados são semelhantes aos de Fontes, Resende e Ribeiro (1985), que analisaram concreções da Chapada do Apodi – CE, e encontraram teores médios de 171 e 204 g kg⁻¹ de ferro em um Latossolo e um Cambissolo, respectivamente.

O maior teor de Fed foi de 237 g kg⁻¹ no perfil P2, cujas concreções do tipo C3 se mostravam com um aspecto liso e esférico, contrastando com as das concreções do tipo C3 no horizonte Bt do perfil P3 que apresentou teor médio de 167 g kg⁻¹.

Dentre os tipos de concreções estudados, nota-se que o tipo de concreção C2 (diâmetro variando entre 2 – 4 mm) apresenta-se com o maior valor de ferro de alta cristalinidade com teores médios de 222 g kg⁻¹.

Os perfis estudados não mostram um comportamento padrão entre as classes de tamanho das concreções e o teor de ferro. O perfil P1 indica uma relação inversa entre o tamanho da concreção e o teor de ferro, no entanto, no perfil P2 há uma relação direta. Essa diversidade de comportamento também foi relatada por outros autores (Phillippe *et al.*, 1972; Schwertmann; Fanning, 1976; Sanz *et al.*, 1996 ; Oliveira, 2001; D'Amore, 2004; Jien; Hseu; Chen, 2010).

A primeira extração usando DCB (Tabela 17) foi eficiente para retirar, em média, 50% do valor total de ferro das concreções. Após cinco extrações ainda tem-se um teor de ferro considerado alto, evidenciando a resistência destas concreções a redução com o ditionito de sódio. Oliveira (1999), estudando concreções de diferentes tamanho no nordeste de Minas Gerais notou após cinco extrações com ditionito ainda havia a presença do elemento no extrato.

Inda Junior e Kampf (2003) mostram que a recomendação do número de extrações está relacionada com a dissolução de óxidos de ferro de alta cristalinidade ou a elevada substituição de Fe³⁺ por Al³⁺ nas estruturas dos óxidos. Nas concreções estudadas, pode-se observar que são baixos os teores de alumínio ligado ao ferro (Tabela 18) quando comparada com a extração no solo (Tabela 8), indicando menor proporção de substituição isomórfica, favorecendo o elevado grau de cristalinidade que influenciou na presença relevante do elemento na última extração.

Tabela 17 – Teores de ferro em cada extração usando ditionito citrato e bicarbonato de sódio em concreções de diferentes tamanhos encontradas em perfis de solos da Chapada do Apodi - CE

Hor / Prof (cm)		1ª Ext	2ª Ext	3ª Ext	4ª Ext	5ª Ext	TOTAL	
		g kg ⁻¹						
ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Eutrófico abrupático plúntico – P1								
P1 – Btcn	23 – 50	C1	114,74	38,47	29,85	25,21	11,96	220,23
		C2	104,49	44,05	31,89	23,38	11,77	215,57
		C3	104,52	38,43	30,84	22,34	18,25	214,38
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico latossólico – P2								
P2 – Bi1	37 – 60	C1	110,86	38,72	31,74	22,61	14,78	218,71
		C2	110,30	46,28	31,98	22,05	15,11	225,71
		C3	139,64	41,02	27,44	18,63	11,15	237,88
ARGISSOLO VERMELHO AMARELO Eutrófico abrupático – P3								
P3 – Bt1	29 – 51	C1	103,15	36,77	24,43	16,09	15,41	195,86
		C2	123,73	45,45	26,57	19,64	10,43	225,81
		C3	88,06	30,82	21,59	14,32	13,15	167,95
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico latossólico – P4								
P4 – Bic1	54 – 93	C1	99,12	36,09	26,91	20,12	12,63	194,88
		C2	105,40	38,08	28,36	27,01	19,79	218,63
		C3	91,53	33,60	25,76	21,56	13,96	186,41
ARGISSOLO VERMELHO Eutrófico abrupático – P5								
P5 – Bt1	44 – 75	C1	114,05	41,46	25,94	18,38	14,27	214,10
		C2	117,22	38,60	29,79	27,33	17,40	230,33

O teor médio de alumínio foi de 6,33 g kg⁻¹. A presença deste elemento se deve principalmente, a substituição isomórfica do ferro pelo alumínio durante o processo de formação destes óxidos, fato corroborado pela correlação positiva e significativa entre os teores de ferro e alumínio (Tabela 19).

O manganês extraído por DCB teve um teor médio de 1,51 g kg⁻¹ entre todos os perfis estudados (Tabela 18). O teor máximo nos perfis estudados foi de 3,16 g kg⁻¹ no perfil P3. Entre os tipos de concreções, nota-se um aumento do teor de manganês a medida que se aumenta o tamanho da concreção (com exceção no P3), pois, calculando-se as médias, encontram-se os seguintes teores médios 1,04; 1,65 e 1,91 g kg⁻¹ para as respectivas classes de tamanho de concreção C1, C2 e C3.

Os teores de cromo (Tabela 17) apresentaram diferente comportamento quanto aos demais elementos estudados, ocorre um tendência de aumento deste elemento a medida que se diminui o tamanho da concreção. Teores médio de 740; 430 e 308 mg kg⁻¹ foram calculados para os seguintes tipos de concreção C1, C2 e C3.

O maior teor médio de cobre nas concreções encontrado entre os perfis foi no perfil P2 e P5 com 10 mg kg⁻¹. Os perfis estudados mostram um aumento do teor deste

elemento a medida que se aumenta o tamanho da concreção, com as seguintes médias 1,95; 8,4 e 9,45 mg kg⁻¹, para as respectivas classes C1, C2 e C3.

Tabela 18 – Teores de alguns elementos analisados após extração com ditionito citrato de sódio em concreções de diferentes tamanhos encontrados em perfis de solos da Chapada do Apodi - CE

		Fe Total	Al	Mn	Cr	Cu	Zn	
Hor / Prof (cm)		----- g kg ⁻¹ -----			mg g ⁻¹			
ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Eutrófico abruptico plúntico – P1								
		C1	220,23	6,93	1,22	716,6	0,4	54,6
P1 – Btcn	23 – 50	C2	215,57	6,13	1,70	389,0	5,6	49,6
		C3	214,38	4,62	1,75	270,2	13,6	84,6
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico latossólico – P2								
		C1	218,71	6,85	0,96	723,8		49,2
P2 – Bi1	37 – 60	C2	225,71	6,11	1,26	428,2	1,8	53,2
		C3	237,88	10,54	2,03	381,4	19,2	48
ARGISSOLO VERMELHO AMARELO Eutrófico abruptico – P3								
		C1	195,86	5,80	1,40	692,6	0,8	51,4
P3 – Bt1	29 – 51	C2	225,81	8,57	3,16	414,4	10,4	54,4
		C3	167,95	3,74	1,82	299,2		118,8
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico latossólico – P4								
		C1	194,88	5,37	0,83	685,4	1,8	46,8
P4 – Bi	54 – 93	C2	218,63	6,26	1,28	426,4	8,6	48
		C3	186,41	4,28	2,06	283,6	4,6	30,8
ARGISSOLO VERMELHO Eutrófico abruptico – P5								
		C1	214,10	6,81	0,79	884,8	4,8	101,4
P5 – Bt1	44 – 75	C2	230,33	6,63	0,84	496,4	15,6	56,2

Os resultados com a extração de zinco por DCB (Tabela 18), mostram que os teores desse elemento não apresentam um comportamento definido em função das classes de tamanho das concreções. O maior teor de Zinco encontrado foi de 118 mg kg⁻¹ no perfil P3 na concreção do tipo C3.

Tabela 19 – Matriz de correlação entre os elementos extraídos por DCB.

	Fe _d Total	Al	Mn	Cr	Cu	Zn
Fe _d Total	1					
Al	0,790	1				
Mn	-0,010	0,226	1			
Cr	0,113	0,195	-0,626	1		
Cu	0,210	0,277	0,385	-0,599	1	
Zn	-0,356	-0,309	-0,075	0,024	0,300	1

Os valores em negrito são diferentes de 0 com um nível de significância 5%.

4.2.3 Mineralogia dos nódulos e concreções

Nas figuras 9, 10, 11, 12 e 13 são encontrados os difratogramas das concreções de raios X, após tratamento para concentração dos óxidos de ferro e nas figuras 14, 15, 16, 17 e 18 estão os difratogramas das concreções após remoção dos óxidos de ferro.

As concreções nos perfis estudados apresentam-se mineralogicamente semelhantes. Dentre o grupo dos filossilicatos, o único mineral encontrado foi a caulinita. Os principais minerais do grupo dos óxidos de ferro encontrados nos três tipos de concreções foram Hematita (Hm) e Goethita (Gt). Os principais minerais representantes do grupo do titânio foram Anatásio (An) e Rutilo (Ru). O Quartzo (Qz) também foi encontrado como constituinte das concreções do tipo C1, C2 e C3.

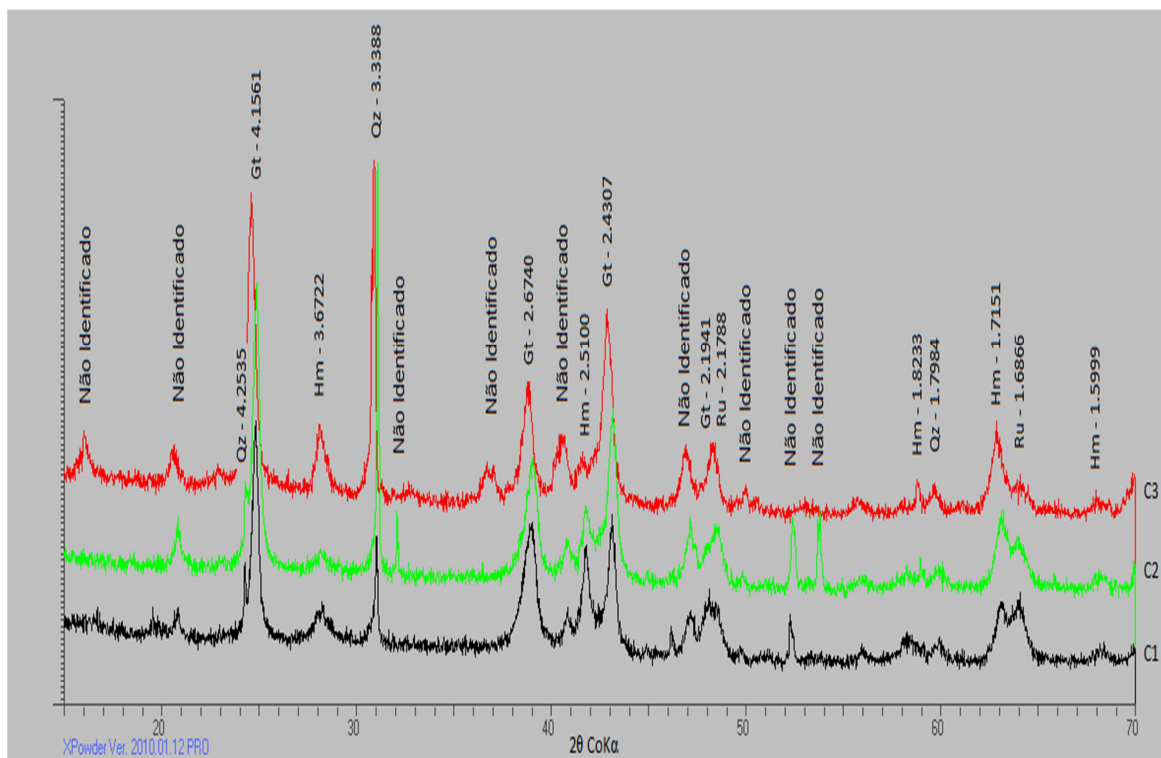
A presença destes minerais nas concreções confirma que estes são os principais constituintes das concreções estudadas, o que concorda com vários resultados encontrados na literatura (DIXON E UZOCHUKWE, 1986; SANZ *et al* , 1996; ZANG E KARATHANASIS, 1997; LATRILLE *et al.*, 2001; OLIVEIRA, 2001; FENG, 2010)

Fontes, Resende e Ribeiro (1985) estudando concreções na Chapada do Apodi – RN, identificaram goethita, caulinita e quartzo em um perfil de Latossolo e no perfil do Cambissolo foi encontrada goethita e quartzo. A ausência de hematita nas concreções estudadas pelo referido autor sugere uma gênese diferenciada para estas concreções quando comparadas com as do presente trabalho, visto que os óxidos de ferro presentes no solo e nas concreções refletem o ambiente anterior e atual de formação destes.

A presença de hematita nas concreções indica a existência de condições muito oxidantes no passado, que foram suficientes para permitir a formação deste mineral no solo e posteriormente como componente das concreções. No entanto, ciclos de redução foram suficientes para permitir uma desorganização estrutural da hematita com uma reorganização estrutural em goethita. Apesar destes ciclos de oxidação e redução no ambiente, boa parte da hematita presente no solo foi preservada, favorecendo sua incorporação durante a segregação dos óxidos de ferro na formação das concreções.

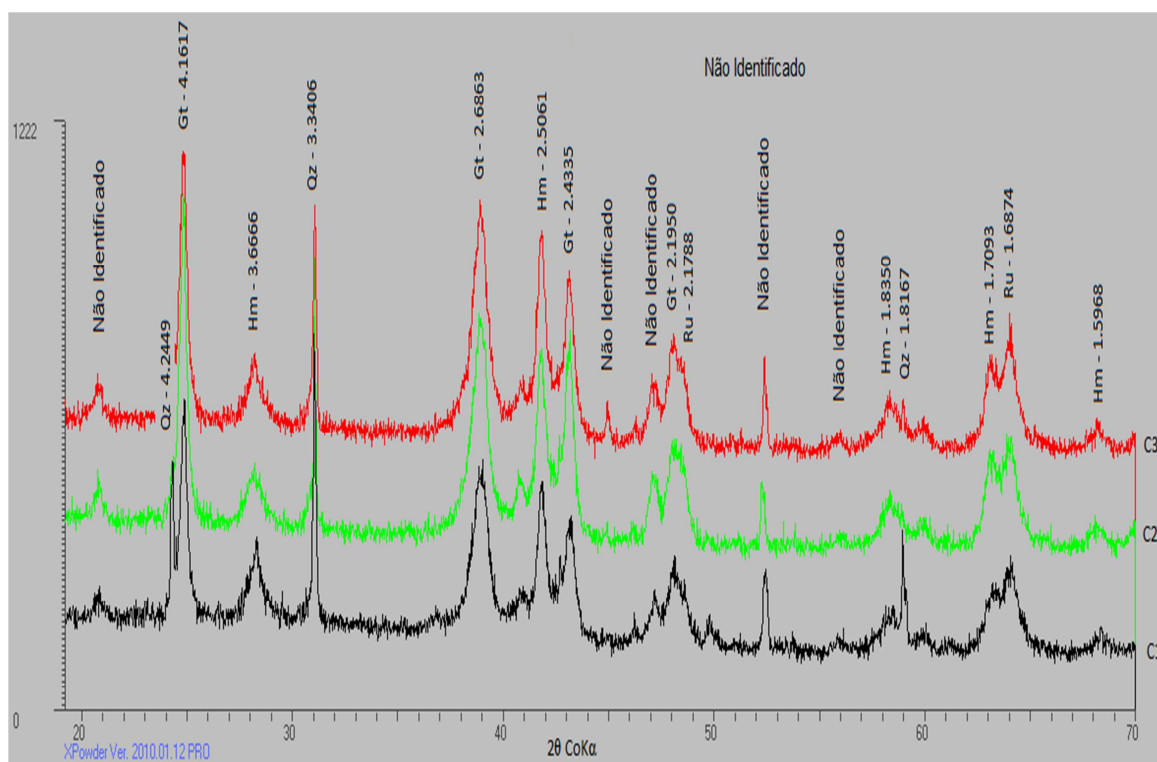
Proavelmente no último grande período úmido ao qual os solos da Chapada do Apodi foram submetidos, estas condições de umidade favoreceram a desorganização estrutural da hematita com posterior formação de goethita.

Figura 9 – Difratomogramas de raios – X das concreções de ferro, após concentração de óxidos de ferro do perfil P1, horizonte Bic (Qz - Quartzo, Gt – Goethita, Hm – Hematita, Ru – Rutilo). (A sigla do mineral é seguida pelo espaçamento basal em Ângstrom (Å)).



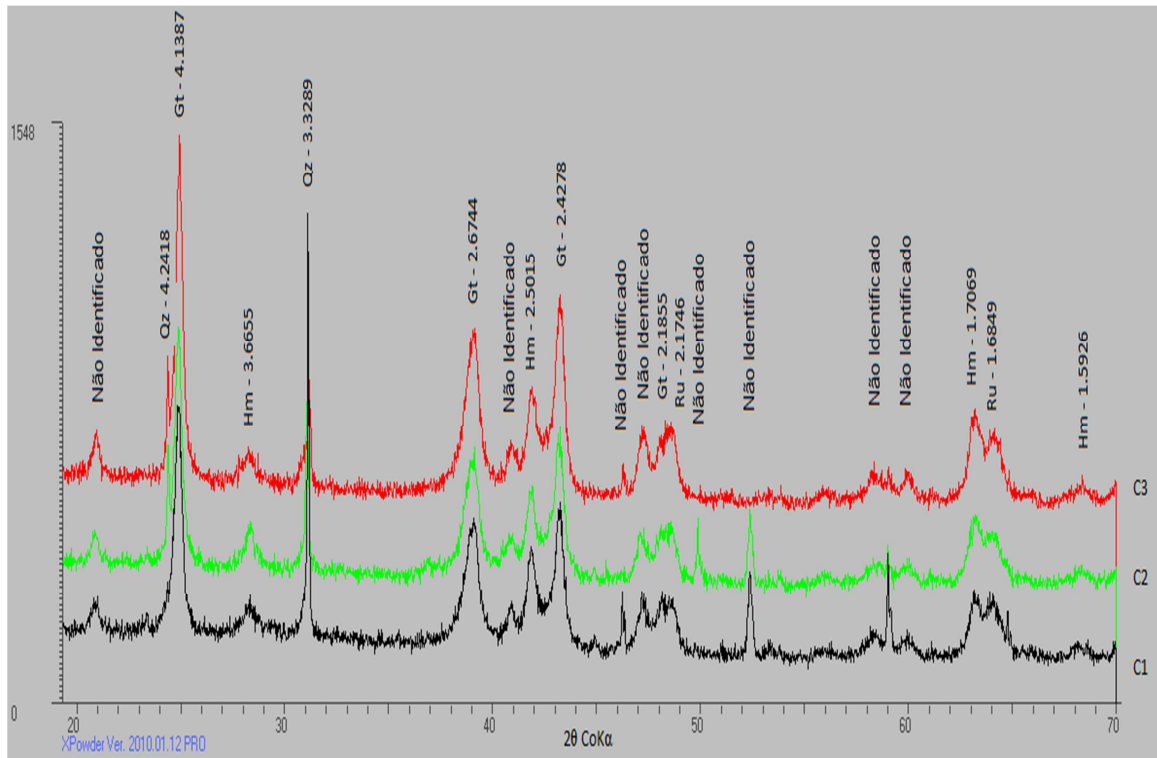
Fonte: O autor.

Figura 10 – Difratomogramas de raios – X das concreções de ferro, após concentração de óxidos de ferro do perfil P2, horizonte Bi. (Qz - Quartzo, Gt – Goethita, Hm – Hematita, Ru – Rutilo). (A sigla do mineral é seguida pelo espaçamento basal em Ângstrom (Å)).



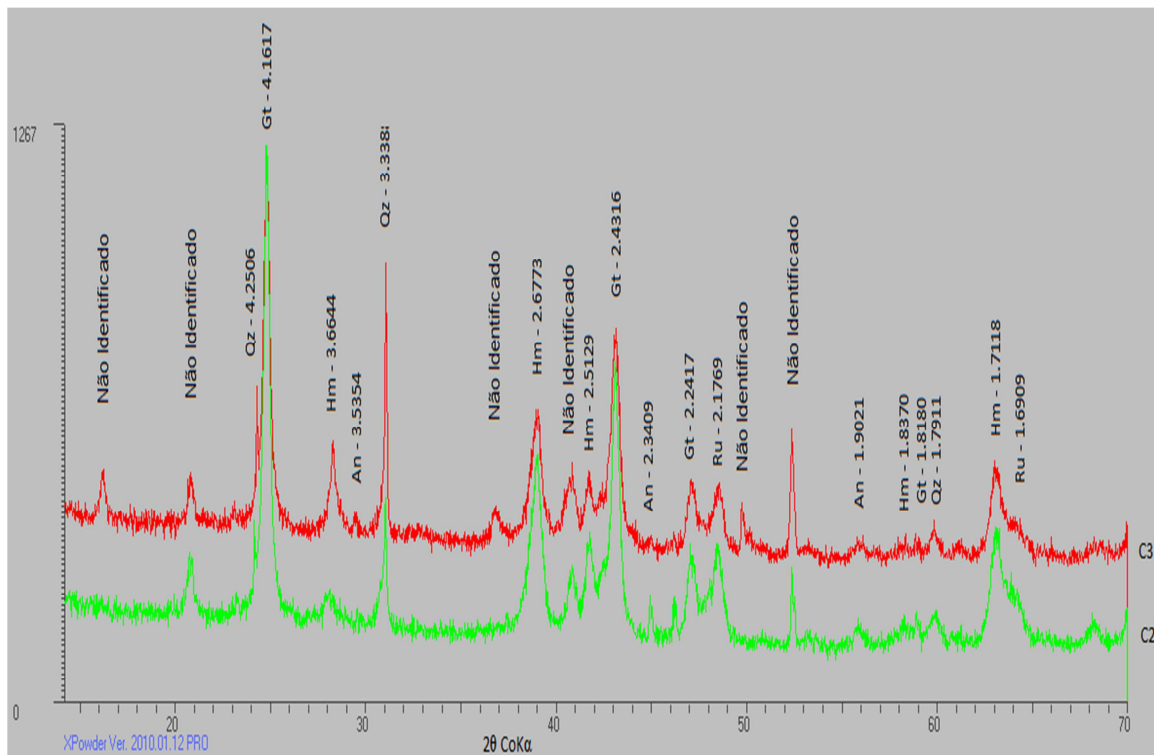
Fonte: O autor.

Figura 11 – Difratomogramas de raios – X das concreções de ferro, após concentração de óxidos de ferro do perfil P3, horizonte Bt. (Qz - Quartzo, Gt – Goethita, Hm – Hematita, Ru – Rutilo). (A sigla do mineral é seguida pelo espaçamento basal em Ângstrom (Å)).



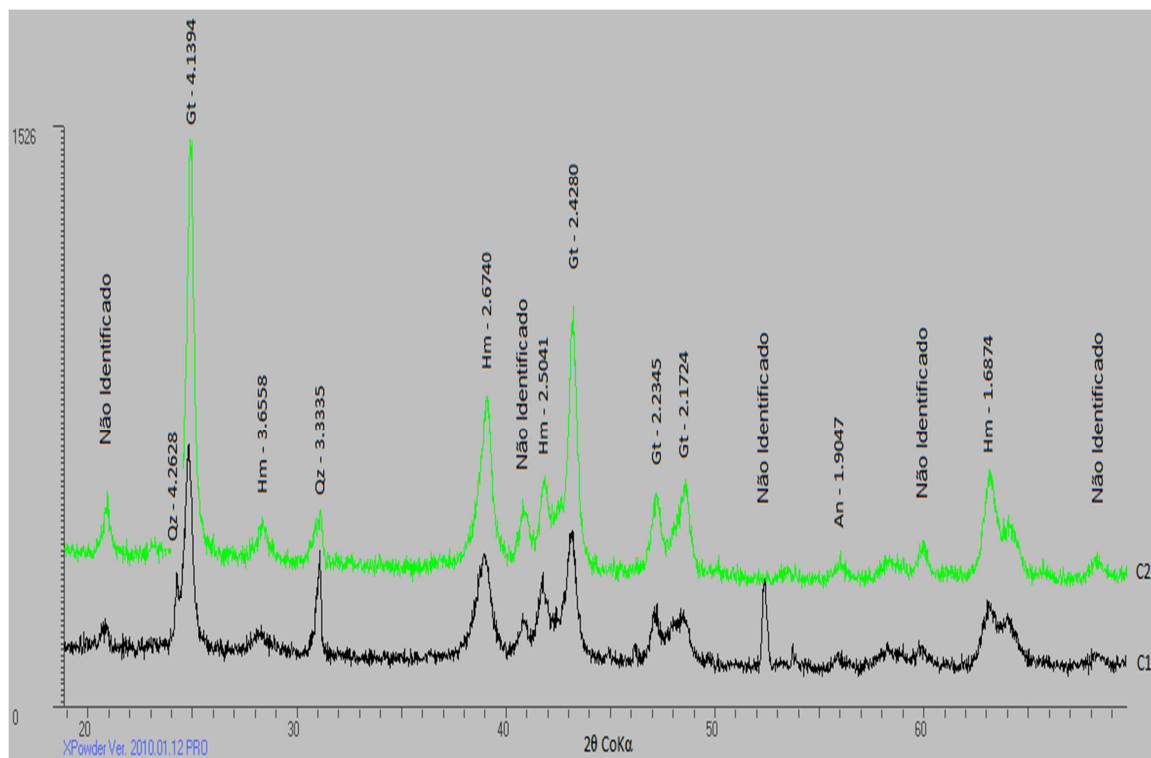
Fonte: O autor.

Figura 12 – Difratomogramas de raios – X das concreções de ferro, após concentração de óxidos de ferro do perfil P4, horizonte Bi. (Qz - Quartzo, Gt – Goethita, Hm – Hematita, Ru – Rutilo, An - Anatásio). (A sigla do mineral é seguida pelo espaçamento basal em Ângstrom (Å)).



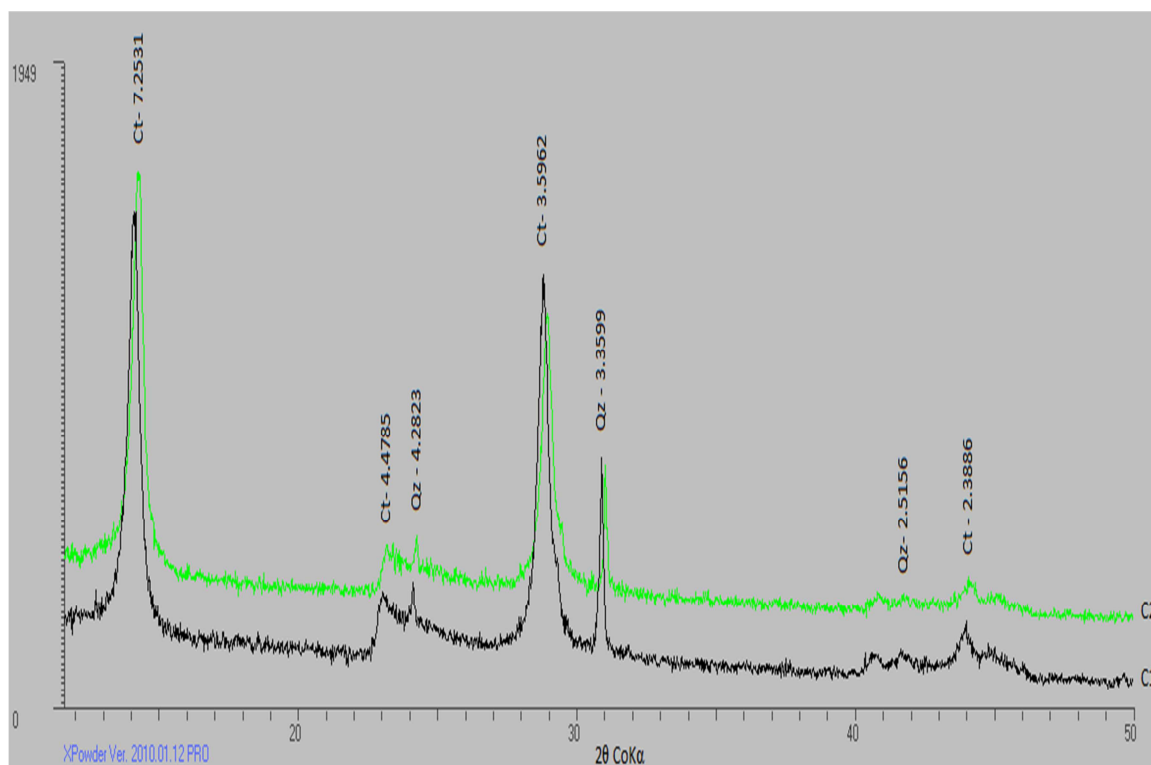
Fonte: O autor.

Figura 13 – Difratomogramas de raios – X das concreções de ferro, após concentração de óxidos de ferro do perfil P5, horizonte Bw. (Qz - Quartzo, Gt – Goethita, Hm – Hematita, An – Anatásio). (A sigla do mineral é seguida pelo espaçamento basal em Ângstrom (Å)).



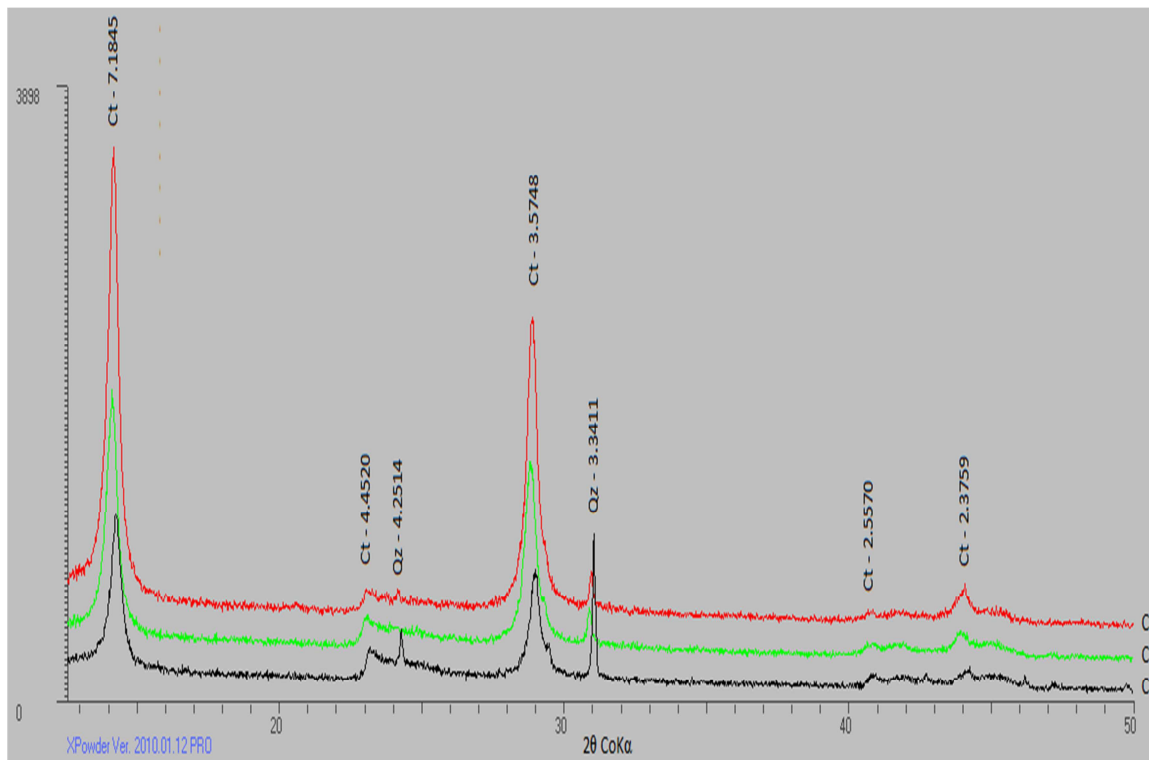
Fonte: O autor.

Figura 14 – Difrátograma de raios – X das concreções do horizonte Bi do perfil 01, após remoção dos óxidos de ferro. (Qz - Quartzo, Ct – Caulinita). (A sigla do mineral é seguida pelo espaçamento basal em Ângstrom (Å)).



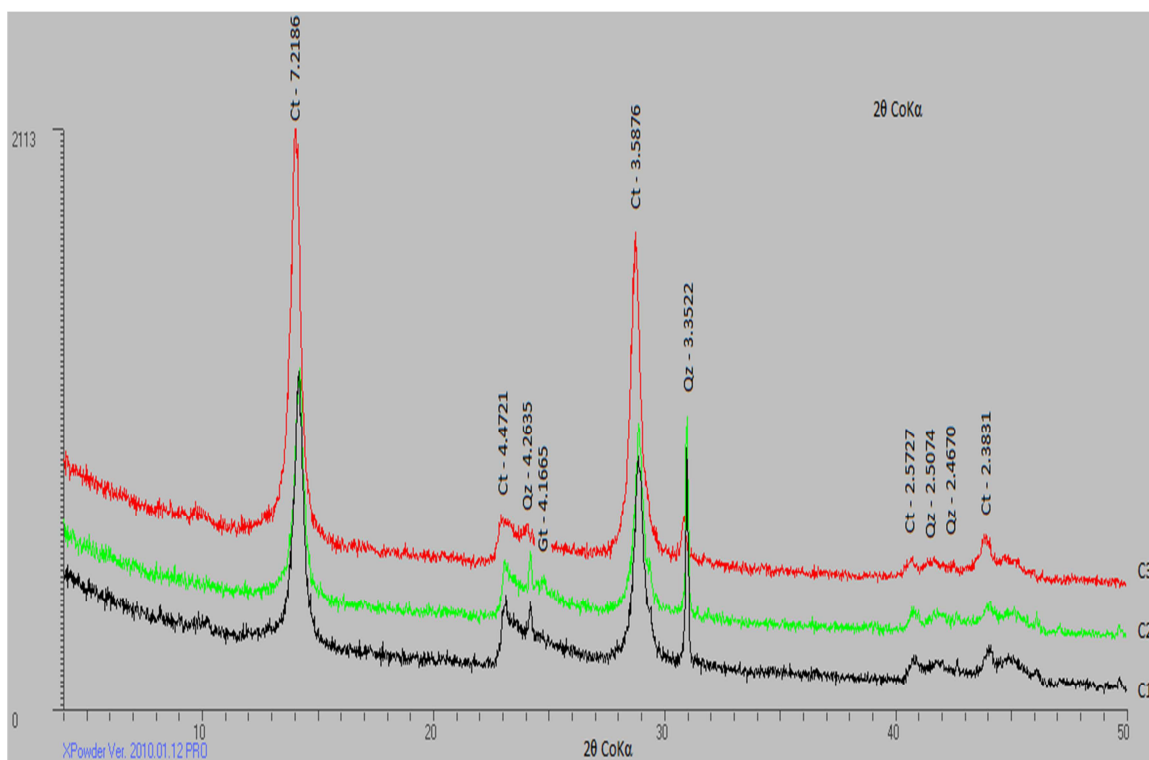
Fonte: O autor.

Figura 15 – Difratoograma de raios – X das concreções do horizonte Bi do perfil 02, após remoção dos óxidos de ferro. (Qz - Quartzo, Ct – Caulinita). (A sigla do mineral é seguida pelo espaçamento basal em Ângstrom (Å)).



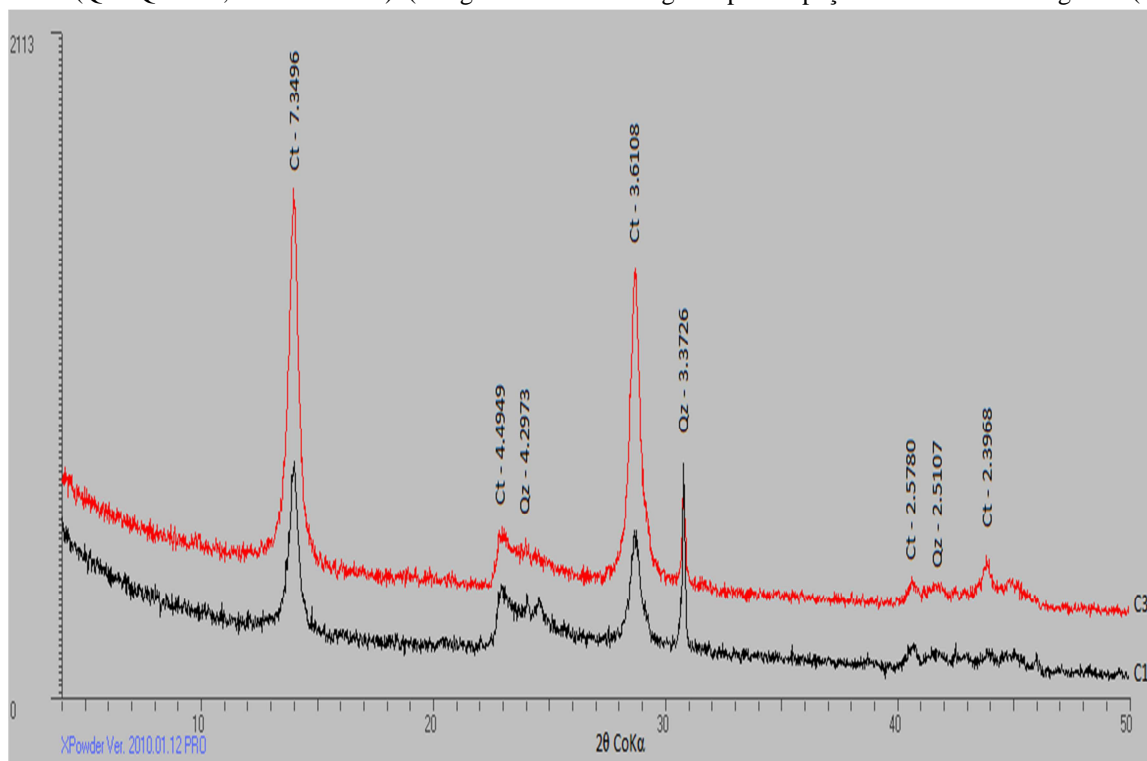
Fonte: O autor.

Figura 16 – Difratoograma de raios – X das concreções do horizonte Bt do perfil 03, após remoção dos óxidos de ferro. (Qz - Quartzo, Ct – Caulinita, Gt - Goethita). (A sigla do mineral é seguida pelo espaçamento basal em Ângstrom (Å)).



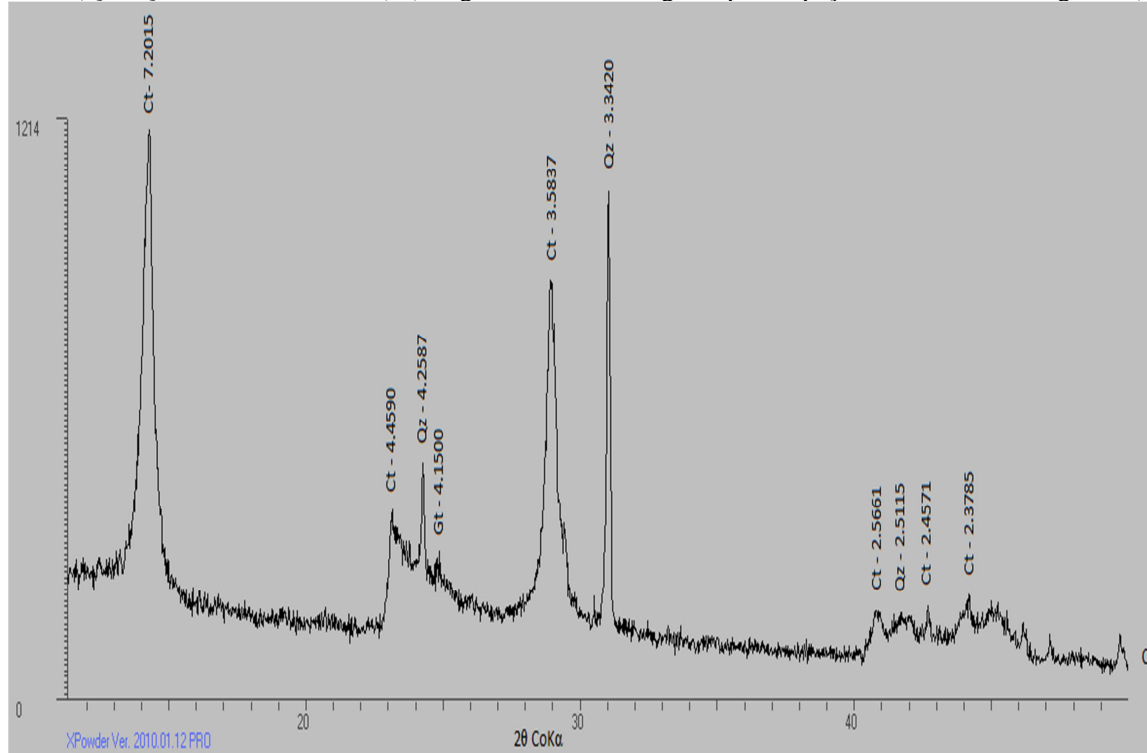
Fonte: O autor.

Figura 17 – Difratoograma de raios – X das concreções do horizonte Bi do perfil 04, após remoção dos óxidos de ferro. (Qz - Quartzo, Ct – Caulinita). (A sigla do mineral é seguida pelo espaçamento basal em Ângstrom (Å)).



Fonte: O autor.

Figura 18 – Difratoograma de raios – X das concreções do horizonte Bw do perfil 05, após remoção dos óxidos de ferro. (Qz - Quartzo, Ct – Caulinita). (A sigla do mineral é seguida pelo espaçamento basal em Ângstrom (Å)).



Fonte: O autor.

4.2.4 Micromorfologia dos nódulos e concreções

Pode-se observar de maneira geral a presença de nódulos típicos com uma fábrica interna indiferenciada; nódulos tipo concêntricos com uma estrutura interna com forma de anéis circulares e nódulos do tipo nucleico com uma estrutura interna formada por grãos de rocha, mineral ou outros nódulos (Bullock *et al.*, 1985).

O perfil P2 apresenta nódulos do tipo típicos e nucleicos (Figura 18). O quartzo é o principal mineral na estrutura interna destes nódulos. Nota-se na figura na figura 18 que parte das bordas deste nódulos estão corroídas, indicando o processo de desestabilização deste nódulo.

Na figura 19 A e B são apresentados nódulos típicos, sendo que estes apresentam-se degradados nas bordas. A camada Bicf5 do perfil P2 apresenta a segunda maior quantidade de nódulos e concreções deste perfil, sendo que muitas destas estão na classe C1 e C2. Na figura 19 C é visto um nódulo do tipo nucleico, com o seu núcleo formado por um nódulo do tipo concêntrico. Este tipo de organização interna indica a variação climática existente neste ambiente, pois mostra a ocorrência de um nódulo concêntrico em determinado período e em um período posterior essa formação concêntrica foi envolta por um novo material ferruginoso formando um novo nódulo. Muitas destes nódulos apresentam baixa resistência a pressão entre o indicador ao polegar, evidenciando sua fragmentação em nódulos menores, fato este constatado em campo.

Os nódulos encontrados na transição entre os horizontes BA e Bi apresentam-se em processo de degradação como pode ser visto na figura 20 (A) e (B), onde é notado que os nódulos estão separados pelo plasma matricial, sendo que estes nódulos apresentam formato chave fechadura, ou seja, ocorreu uma fragmentação deste nódulo e posteriormente a sua separação. Na figura 20 (B) com o uso da luz polarizada pode-se notar a presença de ferriargilã no plasma matricial.

Na figura 20 (D) pode-se perceber a um ponto de fissura de um nódulo no qual irá originar três novos fragmentos de nódulos, formando um tipo de nódulo chamado de púpula.

Na figura 21 (A) e (B) é visto um nódulo do tipo concêntrico, pela luz polarizada a presença de ferroargilãs em torno da concreção, no entanto, essa feição não é indicativa de um ambiente de formação de nódulos ou concreções, pois não foi notado a presença de características morfológicas que indiquem um ambiente de redução e oxidação para a formação das mesmas. Pode-se observar que do centro a borda da concreção a presença de

anéis de coloração vermelha e escura, segundo Oliveira *et al.* (2001) e Latrille *et al.* (2001), essas diferenças de coloração estão associadas a presença de manganês e diferentes formas de hidratação dos óxidos de ferro.

Na figura 21 (C) e (D) observa-se um nódulo em processo de degradação, pode-se observar a movimentação de ferriargilãs oriundas do nódulo que encontra-se em destruição com posterior deposição em microagregado.

Na figura 22 (C) e (D) apresenta-se um nódulo do tipo típico, que está se fragmentando e sendo dispersa no plasma matricial. Pode-se observar que o fundo matricial encontra-se envolvendo todo o nódulo, sendo que parte deste fundo matricial é composto por feições do tipo ferroargilãs.

Os nódulos encontrados no perfil P5 na profundidade de 320 cm mostram-se em processo de degradação. Muitos destes nódulos apresentam fissuras e apresentando formato do tipo chave fechadura, como apresentado na figura 23. Neste mesmo perfil é notado entre os nódulos uma pedofeição do tipo ferriargilã.

Figura 19 – Nódulos encontrados na transição entre os horizontes Ap e A2, do perfil P2

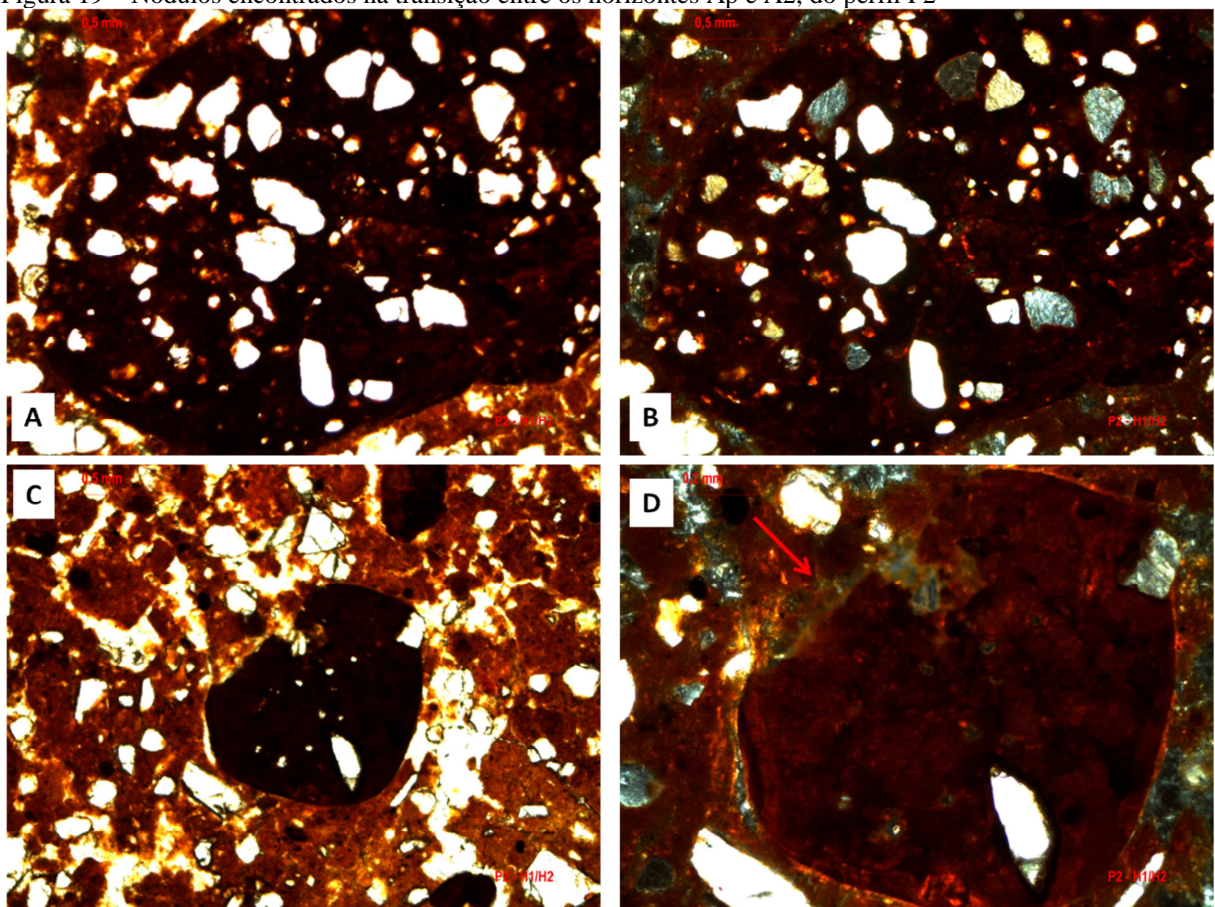


Figura 20 – Nódulos e concreções encontradas no horizonte Ap e A2 (A) e(B) e na camada Cc do perfil P2 (C) e (D).

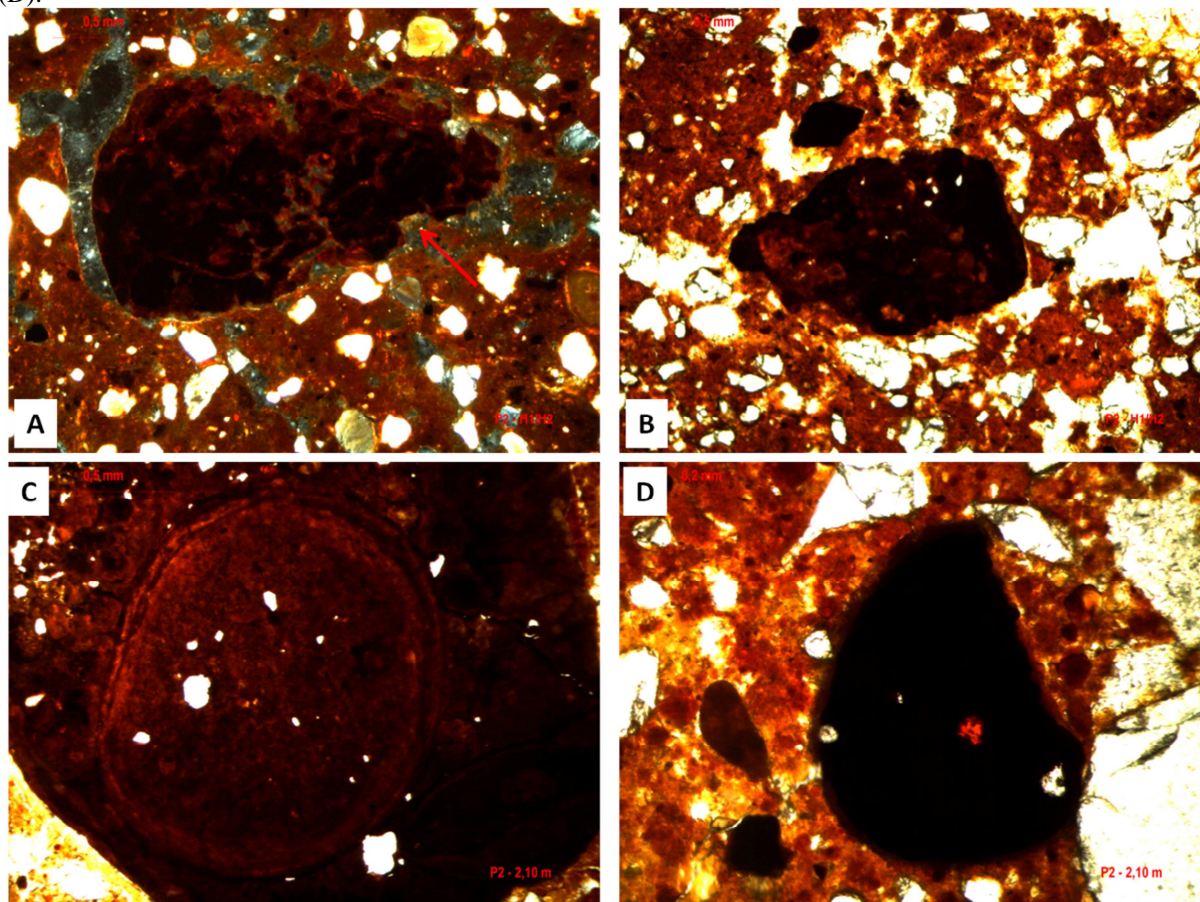


Figura 21 - Nódulos encontrados na traseção entre os horizontes BA e Bi do perfil P4.

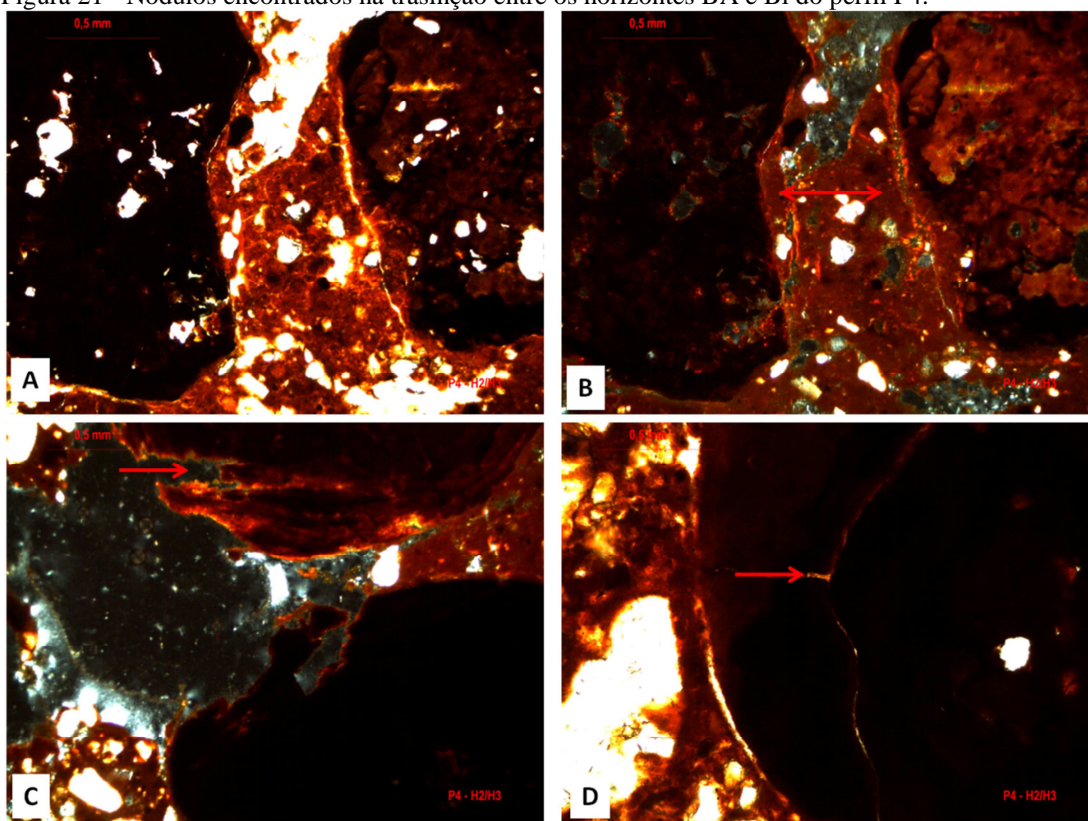


Figura 22 - Nódulos e concreções encontrados na profundidade de 83 cm do horizonte Bi do perfil P4.

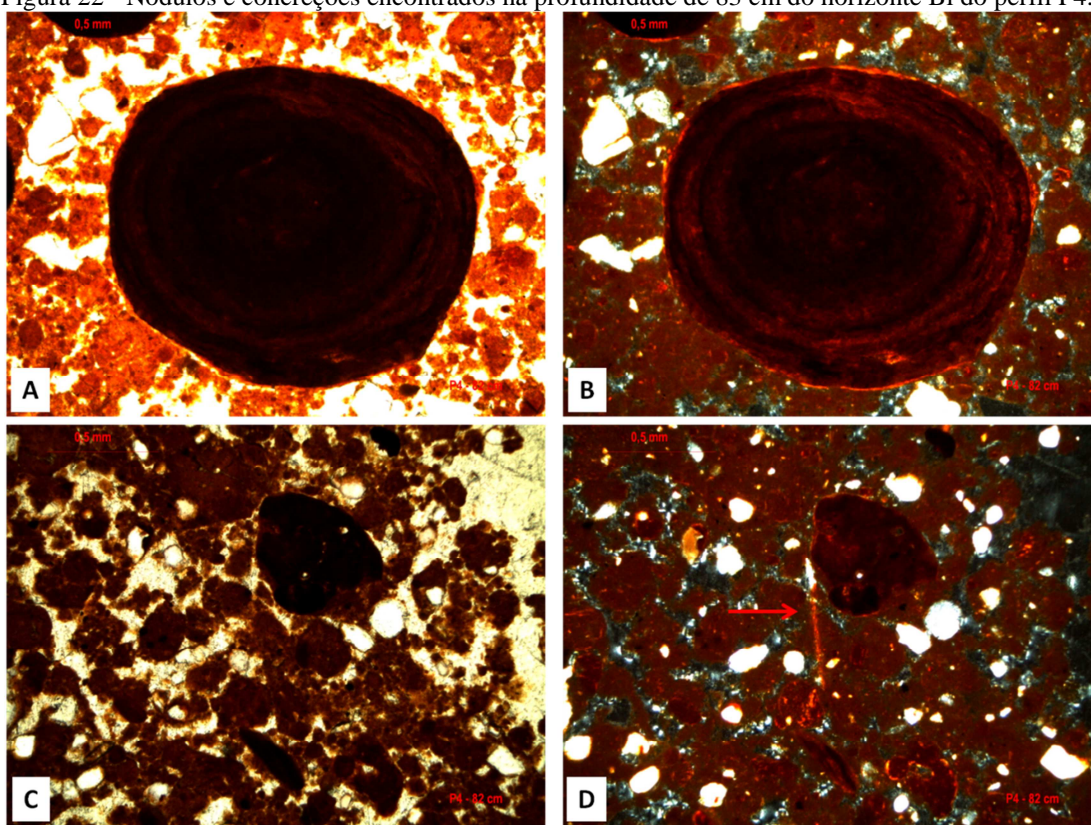


Figura 23 - Nódulos encontrados na profundidade de 320 cm do perfil P5.

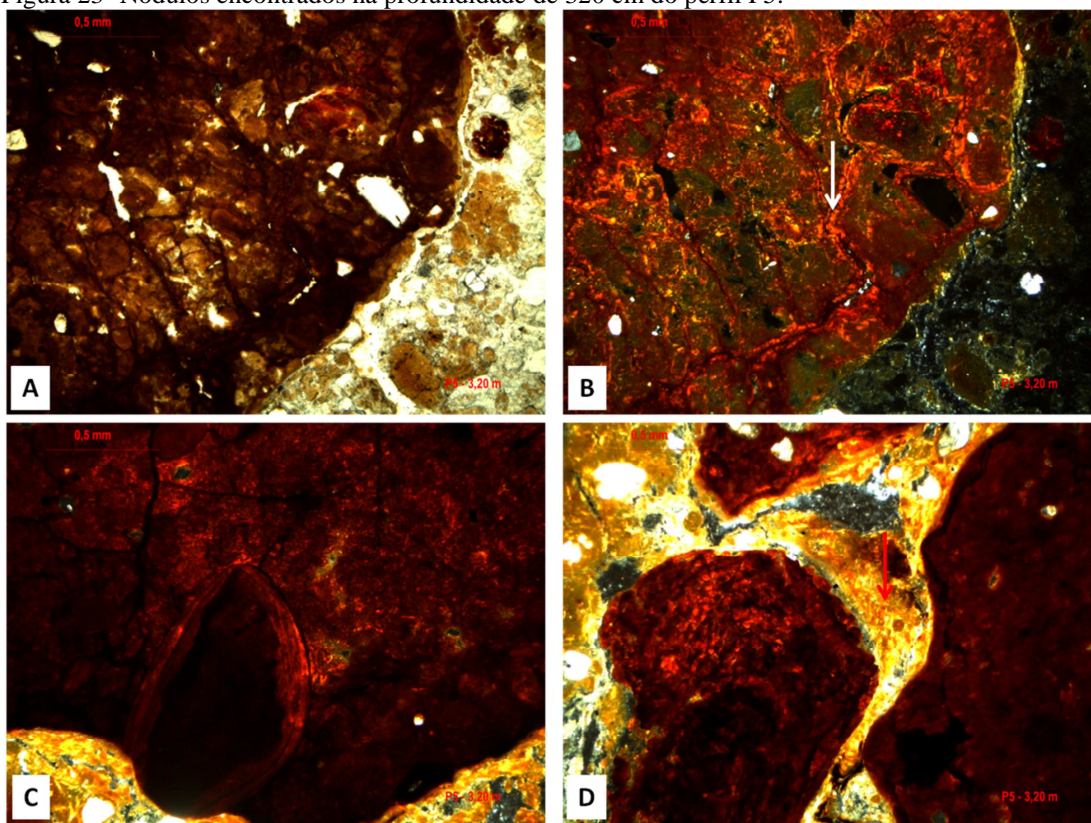
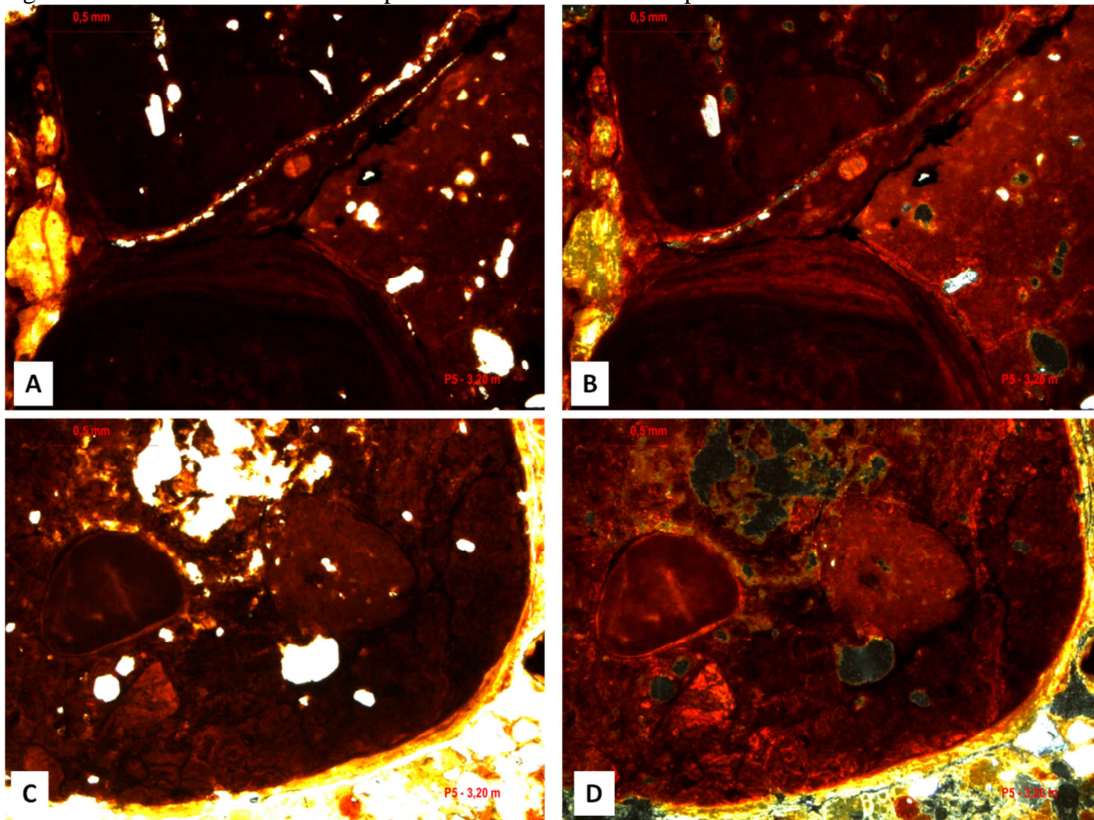


Figura 24 -Nódulos encontrados na profundidade de 320 cm do perfil P5.



5 A EVOLUÇÃO DOS SOLOS NA CHAPADA DO APODI – CE

A gênese dos solos da Chapada do Apodi possui estreita relação com paleoclimas do passado, responsáveis estes de maneira direta e indireta pela dissolução do calcário, desenvolvimento pedogenético do solo, bem como pela formação dos nódulos e concreções.

Paleoclimas com precipitações elevadas e altas temperaturas foram suficientes para promover uma dissolução incongruente, na qual o resíduo que compõe a rocha calcária venha a se tornar o próprio solo, por meio de processos pedogenéticos, tais como argiluviação. Outro fator que permitiu o desenvolvimento do ponto de vista pedogenético dos solos foi a ocorrência de fraturas nas rochas, que favorecem o escorrimento ou o fluxo de água na rocha, sendo que parte desta água apresenta-se ácida, aumentando então a dissolução da rocha no ponto onde tais fraturas ocorrem, tendo como resultado a formação de solos profundos, com solum maior que 170 cm.

A formação de solo em rochas carbonáticas está associada à pureza das mesmas, sendo que quanto maior for o conteúdo de impurezas na rocha, menor será o volume de rocha dissolvido e a consequente formação de solos. Em rochas carbonáticas o teor de ferro

geralmente é baixo, e o seu teor no solo tende a refletir o processo de intemperismo que a mesma sofreu. A forma mais comum sob a qual o ferro é encontrado no solo é na de óxidos ou oxihidróxidos. Na Chapada do Apodi os distintos eventos paleoclimáticos que ocorreram neste ambiente, bem como o conteúdo de óxidos de ferro no solo permitiram a formação de concreções e nódulos, durante os ciclos de encharcamento sucessivos aos quais o solo foi submetido.

As concreções e nódulos encontrados na Chapada apresentam sua formação *in situ* e evidenciam que sua gênese está relacionada com paleoclimas distintos do clima atual e revela inúmeros ciclos de oxidação e redução, que podem ser notados em muitas das concreções, que apresentaram como núcleo outra concreção. Tal fato evidencia que ocorreu um grande período úmido no qual se teve a formação da primeira concreção e que após um determinado tempo outro período úmido com ciclos de oxidação e redução usaram esta primeira concreção como meio oxidante para a deposição de ferro, formando assim a segunda concreção.

6 CONCLUSÕES

Os teores de titânio, distribuídos de forma homogênea nos perfis, indicam que não houve descontinuidade litológica nos solos estudados;

Os atributos químicos mostram uma diferenciação no grau de intemperismo deste solos, sendo os perfis P3 e P4 os com menor grau de intemperismo, o perfil P1 e P2 com grau médio de intemperização e o perfil P5 com maior grau de intemperismo;

Os nódulos e concreções são de constituição ferruginosa, com uma mineralogia oxidica predominante de hematita e goethita e a presença de caulinita como o principal filossilicato;

A ocorrência dos nódulos e concreções em diferentes formas indicam que os solos tiveram influência de paleoclimas diferente do atual durante a formação dos solos e das concreções;

As concreções e nódulos encontrados nos perfis apresentam sua formação *in loco* e que atual ambiente estão sendo submetidos a um processo de degradação.

REFERÊNCIAS

- ALENCAR, E. L. L. **Química e mineralogia de três pedons originários de calcário da Chapada do Apodi – CE**. Fortaleza, 2002. 83p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Departamento de Ciências do Solo.
- ANJOS, L. H. C; Franzmeier, D. P; Schulze, D. G. Formation of soils with plintite on a toposequence in Maranhão State, Brazil. **Geoderma**. v. 64, p. 257 – 279, 1995.
- ARARIPE P.T; FEIJÓ F. J. **Bacia Potiguar**. Boletim de Geociências da Petrobras. 8(1): 127 – 141, 1994.
- ATALAY, I. Red Mediterranean soils in some karstic regions of Taurus mountains, Turkey. **Catena**. v. 28, p. 247 – 260. 1997.
- BAUTISTA, F; PALACIO-APONTE, G; QUINTANA, P; ZINCK, J. A. Spatial distribution and development of soils in tropical karst areas from the Peninsula of Yucatan, Mexico. **Geomorphology**. v. 135, p 308 – 321. 2011.
- BELLANCA, A.; HAUSER, S.; NERI, R.; PALUMBO, B. Mineralogy and geochemistry of Terra Rossa soils, western Sicily: insights into heavy metal fractionation and mobility. **The Science of the Total Environment**. v. 193, p. 57 – 67. (1996).
- BLUME, H. P.; SCHWERTMANN. U. Genetic evaluation of profile distribution of aluminum, iron, and manganese oxides. **Soil Sci. Soc. Amer. Proc.** v. 33, p. 438 – 444. 1969.
- BOERO, V.; SCHWERTMANN, U. Iron Oxide Mineralogy of Terra Rossa and its Genetic implications. **Geoderma**. v. 44, p. 319 – 327. 1989
- BULLOCK, P.; FEDOROFF, N.; JONGERIUS, A.; STOOPS, G.; TURSINA, T. **Handbook for soil thin section description**. Albrington, Waine Research, 1985. 152p.
- CABADAS, H. V.; SOLLEIRO, E; SEDOV, S; PI, T; ALCALA, J. R. The complex genesis of red soils in peninsula de yucatán, mexico: mineralogical, micromorphological and geochemical proxies. **Eurasian Soil Science**. v. 43, n. 13. P. 1439 – 1457. 2010.
- CASSAB, R. C. T. **Paleontologia da Formação Jandaíra, Cretáceo Superior da Bacia Potiguar, com ênfase na paleobiologia dos Gastrópodos**. Rio de Janeiro, 2003. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências.
- CARVALHO FILHO, A.; CURI, N.; MARQUES, J. J. G. S. M.; SHINZATO, E.; FREITAS, D. A. F.; JESUS, E. A.; MASSAHUD, R. T. L. R. óxidos de manganês em solos do quadrilátero ferrífero (MG). **Revista Brasileira de Ciência do Solo** v. 35, p. 793 – 804. 2011.
- CHEN, PEI-YUAN. **Table of key lines in X-Ray powder diffraction patterns of minerals in clays and associated rocks**. Bloomington, Department of natural resources. (Geological survey occasional paper, 21). p.67,1977.
- CHESWORTH, W. **Encyclopedia of soil science**. New York. Ed. Springer, p. 860. 2008.

CORREA, M. M.; KER, J. C.; BARRÓN, V.; FONTES, M. P. F.; TORRENT, J.; CURI, N. Caracterização de óxidos de ferro de solos do ambiente tabuleiros costeiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 32: 1017 – 1031, 2008.

COELHO, M. R.; VIDAL-TORRADO, P. Caracterização e gênese de perfis plínticos desenvolvidos de arenito do grupo bauru. I – Química. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** v. 27, p 483 – 494. 2003.

D'AMORE, D. V.; STEWART, S. R.; HUDDLESTON, J. H. Saturation, reduction, and the formation of iron-manganese concretions in the Jackson-Frazier wetland, Oregon. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v. 68, p. 1012 – 1022. 2004

DEMMATÊ, J. L. I. Zircônio e titânio da fração areia de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** v.2, p. 74 – 77. 1978.

DINIZ, S. F.; BASTOS, F. O. M.; LIMA, R. H. C.; JIMENEZ-RUEDA, J. R. Fontes de potássio não trocável e potássio trocável em quatro solos do Estado do Ceará. **Geociências**. v. 26, n. 4, p. 379 – 386. 2007.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE OBRAS CONTRAS AS SECAS (DNOCS). **Perímetro irrigado Jaguaribe-Apodi**. Disponível em:
<http://www.dnocs.gov.br/~dnocs/doc/canais/perimetros_irrigados/ce/jaguaribe_apodi.html>. Acesso em: 01 março 2012.

DURN, G.; OTTNER, F.; SLOVENEK, D. Mineralogical and geochemical indicators of the polygenetic nature of terra rossa in Istria, Croatia. **Geoderma**. v.91, p. 125 – 150. 1991.

DURN, G.; SLOVENEK, D.; COVIC, M. Distribution of iron and manganese in terra rossa from Istria and its genetic implications. **Geologia Croatica**. v. 54, n. 1, p. 27 – 36. 2001.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. EMBRAPA – Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1997. 212p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2ª edição, Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPS, 2006, 306p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. EMBRAPA. **5ª Reunião de classificação, correlação e aplicação de levantamentos de solos**. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPS, 1998, 129 p.

FEDOROFF, N. Clay illuviation in red Mediterranean soils. **Catena**. v. 28, p. 171 – 189. 1997.

FENG, J. L. Behaviour of rare earth elements and yttrium in ferromanganese concretions, gibbsite spots, and the surrounding terra rossa over dolomite during chemical weathering. **Chemical Geology**. v. 271, p. 112 – 132. 2010.

FERNANDES, R. B. A; BARRÓN,V; TORRENT, J; FONTES, M. F. P. Quantificação de óxidos de ferro de latossolos brasileiros por espectroscopia de refletância difusa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 28: 245 – 257, 2004.

FERREIRA, B.A; FABRIS, J. D; SANTANA, D. P; CURI, N. Óxidos de ferro das frações areia e silte de um nitossolo desenvolvido de basalto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 27: 405 – 413, 2003.

FONTES, M. R.; RESENDE, M.; RIBEIRO, A. C. Concreções ferruginosas de alguns solos brasileiros. I. Caracterização química. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** v. 9, p. 113 – 117. 1985.

GARCIA-GONZALEZ, M. T.; RECIO, P. Geochemistry and mineralogy of the Clay fraction from some spanish terra rossa. **Agrochimica**. v. 32, p. 161 – 170. 1988.

GIRÃO, R. O. **Pedogênese em um ambiente cárstico no clima semiárido em limoeiro do norte – Ceará**. 2006. Dissertação (Mestrado em Agronomia: Solos e Nutrição de plantas) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2011.

IAC. Instituto Agrônomo de Campinas. **Métodos de análises químicas, mineralógicas e física de solos**. Boletim técnico, nº 106. Campinas. 2009

INDA JÚNIOR, A. V.; KAMPF, N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. **Brasileira de Ciência do Solo** v. 27, p. 11139 – 1157. 2003.

JACOMINE, P. K. T.; ALMEIDA, J. C. & MEDEIROS, L. A. R. **Levantamento exploratório-reconhecimento de solos do Estado do Ceará**. Recife, 1973. 2 v. 830p. (DPP, Boletim Técnico, 28. SUDENE, Série Pedologia, 16).

JIEN, S. H.; HSEU, Z. Y.; CHEN, Z. S. Hydropedological Implications of Ferromanganiferous Nodules in Rice-Growing Plinthitic Ultisols under Different Moisture Regimes. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v. 74, 880 – 891. 2010.

KAMPF, N.; SCHWERTMANN, U. The 5 M NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. **Clays Clay Miner.** v. 30, p. 401 – 408. 1982.

LAVEUF, C.; CORNU, S.; BAIZE, D.; HARDY, M.; JOSIERE, O.; DROUIN, S.; BRUAND, A.; JUILLOT, F. Zinc redistribution in soil developed from limestone during pedogenesis. **Pedosphere**. v. 19, n.3, p. 292 – 304. 2009

LATRILLE, C.; ELSASS, F.; OORT, F. V.; DENAIX, L. Physical speciation of trace metals in Fe – Mn concretions from a rendzic lithosol developed on Sinemurian limestones France. **Geoderma**. v. 100, p. 127 – 146. 2001.

LUZ, L. R. Q. P.; SANTOS, M. C. D.; MERMUT, A. R. Pedogênese em uma topossequência do semi árido de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 16, p. 95 – 102. 1992.

McKENZIE, R. M. Manganese oxides and hydroxides. In: DIXON, J.B; WEED, S.B., eds. **Minerals in soil environments**. Madison, Soil Science Society of America Books Series. 379 – 438, 1989.

MEE, A. C.; BESTLAND, E. A.; SPOONER, N. A. Age and origin of Terra Rossa soils in the Coonawarra area of South Australia. **Geomorphology**. v. 58, p. 1 – 25. 2004.

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.** v. 65, p. 1324 – 1333. 2001.

MELO, V. F.; CORRÊA, G. F.; MASCHIO, P. A.; RIBEIRO, A. N.; LIMA, V. C. Importância das espécies minerais no potássio total da fração argila de solos do triângulo mineiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 27, p. 807 – 819. 2003.

MOREIRA, L. J. S. **Caracterização de solos em uma topossequencia na Chapada do Apodi - CE**. 2009. 52 f. Monografia (Graduação em Agronomia) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

MOREIRA, H. L; OLIVEIRA, V. A. Evolução e gênese de um Plintossolo Pétrico concrecionário êutrico argissólico no município de Ouro Verde de Goiás. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 32, p. 1683 – 1690. 2003.

MOTA, J. C. A; ASSIS JUNIOR, R. N; AMARO FILHO, J; ROMERO, R. E; MOTA, F. O. B; LIBARDI, P. L. Atributos mineralógicos de três solos explorados com a cultura do melão na chapada do apodi – RN. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 31, 445 – 454, 2007.

MUGLLER, C. C.; CURI, N.; SILVA, M. L.N; LIMA, J. M. Características pedológicas de ambientes agrícolas nos chapadões do rio corrente, sudoeste da Bahia. **Pesq. Agropec. Bras.** v. 31, n. 3, p. 221 – 232. 1996.

OLIVEIRA, C. V. **Atributos químicos, mineralógicos e micromorfológicos, gênese e uso de solos do projeto Jaíba, norte de Minas Gerais**. Minas Gerais, 1999. 161 p. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Ciências do Solo.

OLIVEIRA, C. V; KER, J. C; FONTES, L. E. F; CURI, N; PINHEIRO, J. C. Química e mineralogia de solos derivados de rochas do Grupo Bambuí no norte de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 22, 583 - 593, 1998.

OLIVEIRA, C. V.; KER, J. C.; CURI, N.; DUARTE, M. N.; FONTES, L. E. F. Caracterização de concreções ferro-manganosas de solos de calcário no norte do Estado de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** v. 25, p. 565 – 574. 2001.

OLIVEIRA, D. P. **Caracterização, gênese e mineralogia de solos da Chapada do Apodi – CE: o papel do microrrelevo**. Monografia (Graduação em Agronomia) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

OLIVEIRA, L. B.; FONTES, M. P. F.; RIBEIRO, M. R.; KER, J. C. Micromorfologia e gênese de Luvisolos e Planossolos desenvolvidos de rochas metamórficas no semiárido Brasileiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** v. 32, p. 2407 – 2423. 2008.

OLIVEIRA, J. B. **Pedologia Aplicada**. Fundação de estudos agrários Luiz de Queiroz – FEALQ – Piracicaba, São Paulo. 3ª Ed. 592, p, 2008.

PALUMBO, B.; BELLANCA, A.; NERI, R.; ROE, M. J. Trace metal partitioning in Fe–Mn nodules from Sicilian soils, Italy. **Chemical Geology**. v. 173, p. 257 – 269. 2001.

PANIGRAHY, B. K; RAYMAHASHAY, B. C. River water quality in weathered limestone: a case study in upper Mahanadi basin, India. **J. Earth Syst. Sci.** v. 114, n. 5, p. 533 – 543. 2005.

PEREIRA, M. G; ANJOS, L. H. C. Formas extraíveis de ferro em solos do Estado do Rio de Janeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 23, p. 371 – 382, 1999.

PHILLIPPE, W.R.; BLEVINS, R.L.; BARNHISEL, R.I. & BAILEY, H.H. Distribution of concretions from selected soils of the inner bluegrass region of Kentucky. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, 36:171-173, 1972.

ROMERO, R. E; JACOMINE, P. K. T; GOMES, E. C. B. **Guia da Excursão Pedológica**. XXXII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza – Ceará. 2009. 35 p.

SAMBATTI, J. A; COSTA, A. C. S; MUNIZ, A. S; SENGIK, E; SOUZA JUNIOR, I. G; BIGHAM, J. M. Relações entre a substituição isomórfica de Fe por Al e as características químicas e mineralógicas de hematitas sintéticas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 26, p. 117 – 124. 2002.

SAMPAIO A. V; SCHALLER H. **Introdução à Estratigrafia da Bacia Potiguar**. Boletim Técnico PETROBAS, 11 (1): 19 – 44, 1968

SANS, L. M. A; DEMATTÊ, J. L. I; CARVALHO, A. Características físicas e químicas e mineralógicas de três solos em uma Catena sob Cerrado e cobre calcário, em Sete Lagoas, MG. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 3, p. 54 – 61. 1979.

SANZ, A.; GARCIA-GONZÁLEZ, M.T.; VIZCAYNO, C. & RODRIGUES, R. Iron-manganese nodules in a semi-arid environment. **Aust. J. Soil Res.** v. 34, p. 623 - 634. 1996.

SCHWERTMANN, U; FANNING, D. S. Iron-manganese concretions in hydrosequences of soils in loess Bavaria. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v. 40, p. 731 – 738. 1976.

SCHWERTMANN, U; KAMPF, N. Óxidos de ferro jovens em ambientes pedogenéticos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** v. 7, p. 251 – 255. 1983.

SCHWERTMANN, U; TAYLOR, R. M. Iron oxides. In: DIXON, J.B; WEED, S.B., eds. **Minerals in soil environments**. Madison, Soil Science Society of America Books Series. 379 – 438, 1989.

SOARES, M.F. **Caracterização química e mineralógica de concreções ferruginosas de alguns solos brasileiros.** Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1980. 62p. (Tese de Mestrado).

SOBRINHO, F. E. **Caracterização, Gênese e Interpretação para uso de solos derivados do calcário da região da Chapada do Apodi, Rio Grande do Norte.** Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1979. 133p. (Dissertação de mestrado).

SOUSA, D. C. **Litoestratigrafia e deformação cenozóica na região de Icapuí, Ceará, e implicações para a estruturação de campos de petróleo na borda ocidental da Bacia Potiguar (NE do Brasil).** Rio Grande do Norte, 2002. 202p. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra.

SOUZA, E. A; RIBEIRO, M. R; FERREIRA M. G. V. X. Caracterização e Gênese de solos do Baixo Irecê (BA). **Revista Brasileira de Ciência do Solo.** v. 17, p. 89 – 97. 1993.

SOUZA, M. J. N; LIMA, F. A .M; PAIVA, J. B. Compartimentação topográfica do Estado Ceará. **Revista Ciência Agrônômica** 9 (1-2): 77 – 86, 1979.

SUGUIO, K. **Rochas sedimentares: propriedades, gênese, importância econômica.** 4ª Ed. Editora Edgard Blucher LTDA. São Paulo. 1994.

TAIRA, H.; KITANO, Y.; KANESHINA, K. Terrestrial ferro manganese nodules formed in limestone areas of the Ryukyu islands. Part 1 major and minor constituents of terrestrial ferro manganese nodules. **Geochemical Journal.** v. 15, p 69 – 80. 1981.

TAWORNPRUEK, S.; KREORUENROMNE, I.; SUDDHIPRAKARN, A.; GILKES. R. J. Properties of red oxisols on calcareous sedimentary rocks in Thailand. **Geoderma.** v. 136, p. 477 – 493. 2006

TIMOFEEVA, YA. O. Accumulation and fractionation of trace elements I soil ferromanganese nodules of different size. **Geochemistry International.** v. 46, n. 46, p. 260 – 267. 2008.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils.** (Technical Resource Document, EPA SW-846/3052). Disponível em: <[http:// www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3052.pdf](http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3052.pdf)>. Acesso em 19 fev. 2011.

UZOCHUKWU, G.A. & DIXON, J.B. Manganese oxide minerals in nodules of two soils of Texas and Alabama. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 50:1358-1363, 1986.

WEN-FENG, T.; FAN, L.; YONG-HUA, L.; HONG-QING, H.; QIAO-YUN, H. Elemental composition and geochemical characteristics of iron-manganese nodules in main soils of China. **Pedosphere.** v. 16, p. 72 – 81. 2006.

WHITE, G.N. & DIXON, J.B. Iron and manganese distribution in nodules from a young Texas vertisol. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 60:1254-1262, 1996.

WHITTING, L. D; ALLARDICE, W.R. X-ray diffraction techniques. In: KLUTE, A. **Methods of soil analysis, part 1, physical and mineralogical methods**. v. 2, p. 331 – 362. 1986.

XAVIER NETO, P. **Processamento e interpretação de dados 2D e 3D de GPR: Aplicações no imageamento de feições cársticas e estruturas de dissolução no campo de petróleo de fazenda Belém – CE**. 2006. 192 p. Tese (Doutorado em geodinâmica e geofísica) – Centro de ciências exatas e da terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

YASSOGLOU, N.; KOSMAS, C.; MOUSTAKAS, N. The red soils, their origin, properties, use and management in greece. **Catena**. v. 28, p. 261 – 278. 1997.

ZHANG, M.; KARATHANASIS, A. D. Characterization of iron-manganese concretions in Kentucky Alfisols with perched water tables. **Clays and Clays Minerals**. v. 45, n. 3, p. 428 – 439. 1997.

ANEXOS

ANEXO A

Hor	Prof	Cor		Casc	Areia	Silte	Argila	C1	C2	C3
		Cm	Úmida							
ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Eutrófico abrupto plúntico – P1										
Apc	0-13	5YR 3/4	5YR 4/4	114	466	125	409	466	94	20
ABcn	13-23	2,5YR 3/4	---	108	454	116	430	454	91	17
Btcn	23-50	2,5YR 4/6	---	157	220	142	638	220	117	33
Btcfn	50-70	5YR 5/6	---	158	258	107	635	258	118	40
Btcfn2	70-103	5YR 4/6	---	693	299	168	533	299	382	116
B/Ccfn	103-153+	5YR 4/6	---	593	532	122	346	532	139	210
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico latossólico – P2										
Apc	0-18	5YR 3/4	5YR 4/6	159	540	177	283	540	128	22
A2c	18-37	5YR 4/4	5YR 5/6	172	561	115	324	561	149	23
Bi1	37-60	5YR 4/6	5YR 5/8	144	269	281	450	269	128	16
Bi2	60-95	5YR 4/6	5YR 6/8	244	356	206	438	356	182	45
Bi3	95-166	5YR 4,5/8	5YR 6/8	234	337	220	443	337	181	42
Bicf4	166-180	10YR 7/8	7,5YR 6/8	935	309	268	423	309	146	255
Bicf5	180-253	10YR 6/8	10YR 8/8	783	352	217	431	352	137	320
ARGISSOLO VERMELHO AMARELO Eutrófico abrupto – P3										
Ac	0-29	7,5YR 4/3	7,5YR 4/5	90	460	190	350	460	73	17
Bt1	29-51	2,5YR 4/7	7,5YR 5/8	40	310	120	570	310	36	0
Bt2	51-86	5YR 4/6	5YR 5/8	69	300	170	530	300	60	9
Btc3	86-110	5YR 5/8	5YR 5/8	87	300	140	560	300	69	18
Btc4	110-140	10YR 6/8	10YR 7/8	229	260	210	530	260	52	85
Cv1	140-160	10YR 5/8	10YR 6/8	36	220	160	620	220	16	20
Cr2	160-190	---	---	0	306	457	237	306	0	0
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico latossólico – P4										
Apc	0-31	5YR 3/4	5YR 4/6	157	450	170	380	450	110	30
BAc	31-54	2,5YR 4/6	5YR 5/8	100	330	150	520	330	83	17
Bic1	54-93	2,5YR 4/6	5YR 5/7	107	240	160	600	240	86	21
Bic2	93-135	2,5YR 4,5/8	5YR 6/8	133	290	130	580	290	92	41
Bic3	135-162+	5YR 4,5/6	7,5YR 5/8	124	280	190	530	280	86	38
ARGISSOLO VERMELHO Eutrófico Abrupto – P5										
Ac	0-12	10R 3/4	5YR 4/6	88	428	140	432	428	88	0
BA	12 - 44	2,5YR 4/6	2,5YR 4/8	42	228	96	676	228	42	0
Bt1	44-75	2,5YR 4/7	2,5YR 5/8	53	212	89	699	212	53	0
Bt2	75-124	2,5YR 4/8	2,5YR 5/7	60	269	130	601	269	60	0
Bt3	124-170+	2,5YR 4/8	2,5YR 5/8	66	363	105	532	363	66	0