

# GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS MENORES NOS SOLOS DE PERNAMBUCO. I. MANGANÊS NA ZONA DA MATA E NO SERTÃO<sup>1</sup>

ARAÃO HOROWITZ<sup>2</sup> e HUMBERTO DA SILVEIRA DANTAS<sup>3</sup>

## Sumário

Informações sobre os elementos menores nos solos do Brasil são escassos e não existem, ao que se saiba, para os solos do Nordeste.

Foram estudados 12 perfis típicos no Sertão e 19 na Zona da Mata do Estado de Pernambuco. Esses perfis representam os grandes grupos dos solos das zonas em questão. Nesses solos, determinou-se, espectrofotometricamente, o Mn extraído pelo ácido sulfúrico, ácido fluorídrico, acetato de amônio (pH=7), ácido acético 2,5% (pH=2,5) e solução alcoólica de hidroquinona (0,05%), com o objetivo de estudar a geoquímica do Mn nesses solos e o manganês disponível para as plantas.

Nos solos da zona semiárida do Estado, Sertão (cerca de 65.000 km<sup>2</sup>), excetuando-se os correspondentes à menor fração desses solos (Fig. 1), o manganês está presente em quantidade considerada suficiente para as plantas, (acima do limite de 20 ppm de Mn facilmente redutível).

Nos solos da Zona da Mata de Pernambuco (cerca de 12.000 km<sup>2</sup>), próximos ao litoral, e que constituem a zona mais valiosa do Estado, sob o ponto de vista agrícola, o conteúdo de Mn dos solos é surpreendentemente baixo. O manganês disponível para as plantas, existe geralmente em teores muito baixos, ou mesmo indetectáveis pelo método usado (<9 ppm). Com exceção de certos solos da zona norte do Estado (Fig. 1), aonde o conteúdo do Mn é mais do que suficiente para a nutrição das plantas, mas que não se situa aparentemente na faixa tóxica, a grande maioria dos solos da zona da mata contém Mn disponível em quantidade bastante inferior ao limite mínimo, considerado na literatura internacional, como suficiente para suprir as necessidades dos vegetais (20 ppm).

Levanta-se a hipótese de que é bem possível que o baixo rendimento agrícola desses solos, mesmo quando adubados comumente (macroelementos) e irrigados, se deva, pelo menos em parte, à deficiência do Mn e provavelmente também de outros elementos menores, entre os quais os elementos associados ao manganês nas rochas sedimentares (As, Ba, Co, Mo, Ni, V e Zn).

Chama-se a atenção para a necessidade de futuras pesquisas para confirmação no campo das previsões feitas, como também para elucidar-se certas doenças endêmicas dos animais da Região, que podem ser atribuída a essa carência.

A geoquímica do manganês nos solos de Pernambuco não foi totalmente esclarecida. O método do ácido sulfúrico (Inst. Quim. Agrícola 1949), não pode ser utilizado para esse fim, pois não é capaz de retirar a totalidade do Mn do solo. Assim, não foi possível obter qualquer correlação entre o Mn extraído pela solução sulfúrica e a fração argila + limo, como também não se obteve correlação com o pH, mesmo dentro do mesmo perfil. Apareceu assim, a necessidade de usar o extrato obtido do ataque pelo ácido fluorídrico. Esses trabalhos prosseguem ativamente na Seção de Solos do Instituto de Pesquisas e Experimentação Agropecuárias do Nordeste.

Embora nenhuma experiência no campo haja sido feita ainda pelo Instituto de Pesquisas e Experimentação Agropecuárias do Nordeste, (que certamente as fará em futuro próximo), apresenta-se como argumento em apóio a hipótese acima, o fato de que na estreita faixa do Estado, na qual determinou-se quantidade suficiente de Mn para as plantas, foi observado obter-se melhores resultados agrícolas e os experimentos respondem melhor à adubação comum aos macroelementos.

As zonas nas quais se prevê deficiência de Mn estão dadas na Fig. 1.

## INTRODUÇÃO

Em geral, informações sobre os elementos menores nos solos do Brasil são escassas, e não existem ao que

se saiba, para os solos do Nordeste. Os termos, elementos menores, microelementos, elementos traços, elementos raros, ou oligoelementos, são usados aqui como sinônimos, no sentido convencional em geoquímica, isto é, são aqueles elementos, cuja quantidade total na crosta da terra é muito pequena, constituindo a soma de todos eles apenas cerca de 1% da litosfera. Esses elementos, raramente formam minerais próprios, nos quais são o componente principal, mas se encontram geralmente dispersos, como impu-

<sup>1</sup> Boletim Técnico n.º 5 do Instituto de Pesquisas e Experimentação Agropecuárias do Nordeste (IPEANE), Caixa Postal 205, Recife, Pernambuco.

<sup>2</sup> Químico, Chefe da Seção de Solos e Professor Titular de Geoquímica da Escola de Geologia da Universidade do Recife.

<sup>3</sup> Químico, Chefe do Setor de Química, da Seção de Solos do IPEANE.

rezas isomórficas, nos minerais de outros elementos, e existem portanto, em pequenas quantidades nas rochas. Entretanto, alguns elementos, tais como Mn, Ti, Zr, cujo conteúdo nas rochas é relativamente apreciável, e que formam minerais próprios, são incluídos entre os *elementos menores* (Vinogradov 1959).

A função importante, desempenhada pelos elementos menores do solo, no desenvolvimento das plantas, é totalmente reconhecida. O raquitismo das plantas que causa más colheitas, é freqüentemente decorrente da deficiência em oligoelementos. O inverso também é verdadeiro e um excesso de elementos traços no solo pode ser prejudicial às plantas; Embora alguns deles sejam reconhecidos como essenciais ao desenvolvimento normal das plantas e dos animais, outros mesmo em quantidades diminutas, são tóxicos (Ravikovitch *et al.* 1961).

De fato, no sistema natural rocha-solo-soluções aquosas-organismos, os solos constituem um elo excepcionalmente importante, e portanto, o seu estudo sob o ponto de vista geoquímico, em conexão com os processos de formação dos solos, introduz, diretamente na ciência do solo, novos dados de importância extraordinária.

Ainda mais, cada ano que passa, a significação da importância dos oligoelementos na biologia e em particular na ciência do solo, fica mais evidente. É suficiente lembrar que em adição a certas funções fisiológicas, perfeitamente definidas, de um número de elementos menores nos organismos, de seus tecidos e órgãos, foram pela primeira vez isoladas uma quantidade de substâncias acessórias, as chamadas vitaminas, hormônios e enzimas, que contêm em sua composição um ou outro oligoelemento (Vinogradov 1959).

Atualmente, é óbvio o papel importante desempenhado pelos elementos menores na vida das plantas e dos animais. Têm-se observado que boas colheitas, homens e animais saudáveis, estão em estreita correlação com a ocorrência de certos elementos nos solos. Isto tem sido demonstrado por diversos autores que chegaram à conclusão da existência de uma dependência entre províncias geoquímicas e doenças endêmicas nos animais, e particularmente nas plantas, e que são singularmente evidentes em regiões com carência ou excesso, sobre a média, dos elementos individuais no solo.

Existe ainda a possibilidade de se levar a efeito explorações para o desenvolvimento de recursos minerais, à base do conteúdo dos elementos químicos individuais no solo e nas plantas, particularmente quando se pesquisa os elementos raros. Esses méto-

dos de exploração geoquímica e biogeoquímica, tornaram-se muito comum nos últimos anos e constituem uma técnica para a descoberta de depósitos minerais ocultos e que de outro modo escapariam à detecção.

Esse método, consiste em coletar amostras de rochas ou de solos dos horizontes superficiais, da água dos rios, da vegetação ou dos sedimentos e testá-las para quantidades de metais traços. Nas localidades de depósitos minerais as amostras mostram uma concentração de metais maior do que a quantidade presente usualmente no solo, na rocha, ou na água, vegetação ou sedimento.

Quando essas quantidades são dispostas em um mapa, os valores elevados aparecem proeminentemente e podem servir como guias para a prospecção de depósitos minerais ocultos (Mukherjee & Antony 1957). Entre os vários métodos de prospecção, é o método geoquímico, comparativamente novo, que suplementa os velhos métodos de prospecção. Devido à sua rapidez, eficiência, simplicidade e economia relativa, a prospecção geoquímica constitui uma considerável promessa para a descoberta de áreas mineralizadas.

A prospecção geoquímica, no entanto, não é panacéia e não pode por si só, no estado atual dos nossos conhecimentos, resolver todos os problemas. Quase invariavelmente, os métodos geoquímicos foram usados em conjunção com outros métodos de exploração, geológicos ou geofísicos, de modo que assinalar-se o crédito da descoberta a um único método, exprime dificilmente a realidade (Hawkes & Weeb 1962). Não obstante, a prospecção geoquímica, aliada a outros métodos, pode dar indicações de grande utilidade para descoberta de áreas mineralizadas e de depósitos minerais insuspeitados. Dessa maneira, com o auxílio de outras técnicas, poder-se-á colocar à disposição do País os recursos naturais disponíveis de matéria e energia, vitais ao seu desenvolvimento.

O presente trabalho, marca o começo do primeiro estudo sistemático dos microelementos nos solos do Nordeste e será continuado para abranger o Ti, Co, Ni, Cu, Zn, Mo e B, em futuro próximo.

#### *Geoquímica do manganês no solo*

Como se sabe, o manganês, depois do titânio, é o elemento menor mais abundante das rochas ígneas, aonde ocorre exclusivamente como  $Mn^{2+}$ , geralmente associado ao  $Fe^{2+}$ , a cuja família pertence e ao qual se assemelha em suas propriedades químicas. O caráter litófilo do manganês é muito pronunciado, mas tem uma certa tendência siderófila que se mani-

feita em seu comportamento nos processos metalúrgicos.

Uma das características geoquímicas principais do manganês é o fato de se ocultar, em sua maior parte, na estrutura cristalina dos minerais petrográficos de outros elementos, principalmente do ferro. Comparando-se os dados analíticos médios das diversas classes de rochas ígneas, verifica-se que o teor de manganês é bastante estável, variando para mais, apenas, nas rochas ultrabásicas. O valor da relação Fe/Mn nas rochas, oscila em torno de 50. Entretanto, devido a ulterior concentração do Mn, a razão Fe/Mn diminui muito nas rochas provenientes dos últimos estágios de cristalização magmática (pegmatitos) (Rankama & Sahama 1954). A forma de apresentação do manganês nas rochas ígneas é controlada pela sua capacidade de substituir os cations dos elementos maiores em forma diadócica. O manganês se encontra nas estruturas minerais em três graus de oxidação:  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$ . No entanto, nas rochas ígneas, devido ao baixo potencial de óxido-redução das fusões naturais de silicatos, o manganês se acha quase que exclusivamente na forma de ions  $Mn^{2+}$ . O ion  $Mn^{4+}$ , se apresenta raramente nas rochas ígneas, sendo no entanto o estado predominante nos sedimentos e rochas sedimentares.

Da mesma maneira que o ferro, o manganês se concentra nos resíduos de hidrolizados formados por meteorização laterítica. Ambos são concentrados principalmente nos sedimentos de oxidados, ao passo que nos sedimentos provenientes de solução, precipitação, ou cristalização, a sua ausência é quase completa. A despeito disso, nos sedimentos de oxidados, o manganês se separa do ferro devido, em parte, à diferente afinidade com o oxigênio que, para o manganês, é menor do que para o ferro. O ferro se oxida primeiro, precipitando-se em seguida como hidróxido férrico, ao passo que o manganês permanece em solução até que a maior parte do ferro tenha precipitado. Ao lado desse processo, a diferença de caráter dos hidrossis de ferro  $Fe(OH)_3$  e de manganês  $Mn(OH)_4$ , possibilita outro caminho para a separação dos metais e apenas quando, eventualmente, ambos os sois têm oportunidade de se porem em íntimo contato, neutralizam as suas cargas e floculam juntos, formando uma mistura de hidróxidos.

Na realidade, o  $MnO_2$  é o composto de manganês mais comum e abundante na natureza. Os minerais sedimentares de Mn são óxidos, hidróxidos e carbonatos. Alguns autores admitem ainda a presença, além do  $Mn^{4+}$ , do  $Mn^{3+}$  procedente provavelmente

dos compostos do  $Mn^{2+}$ , existentes originalmente (Rankama & Sahama 1954):



O manganês existe portanto no solo em duas formas pelo menos: a forma móvel, facilmente disponível e a forma não disponível e imobilizada. A primeira delas envolve os compostos de  $Mn^{2+}$  (como carbonatos, bicarbonatos, sulfatos) existentes na solução do solo a um pH relativamente ácido (até pH = 6). A um pH = 8, o manganês precipita em forma de  $Mn(OH)_2$ , que se oxida rapidamente em contato com o ar para  $Mn^{3+}$ . Uma oxidação posterior transforma o  $Mn^{3+}$  em  $MnO_2 \cdot nH_2O$  e finalmente em pirolusita cristalina ( $MnO_2$ ). O manganês em qualquer um desses estados de oxidação,  $Mn^{3+}$  ou  $Mn^{4+}$ , não é solúvel na solução do solo. Nos processos de hidratação, oxidação e redução dos compostos de manganês, intervêm fatores químicos inter-relacionados (potencial de óxido-redução, matéria orgânica, catalisadores, pH do meio) e fatores biológicos (bactérias aeróbicas, anaeróbicas). O conteúdo de  $Mn^{2+}$  é mais elevado em solos ácidos do que em solos alcalinos, nos quais é facilmente oxidado e ocorre apenas em quantidade muito pequenas. O manganês total no solo não dá, portanto, qualquer indicação sobre a quantidade existente em forma solúvel. Tem sido observado em muitos laboratórios que durante a extração prolongada do solo com água, o conteúdo do Mn na solução, aumenta com o tempo e, portanto, esse método de extração não dá resultados reprodutíveis (Vinogradov 1959).

Solos inundados, com drenagem deficiente e pouca aeração, favorecem a migração do Mn, principalmente em presença da matéria orgânica em decomposição (Mandal 1961), o que facilita, ao mesmo tempo, a redução do manganês e a proliferação de microorganismo e substâncias que o tornam mais solúvel. A elevação do conteúdo de  $CO_2$  no solo, aumenta também a mobilidade do manganês. Uma parte do  $Mn^{2+}$  do solo, está em forma trocável, substituindo o  $Ca^{2+}$  no complexo. Esse manganês trocável, que constitui apenas uma parte do  $Mn^{2+}$  total do solo, se comporta como um ion divalente típico, obedecendo as leis que governam o equilíbrio para esses ions (Karin *et al.* 1960).

Jones e Leeper (1951) mostraram que, ao contrário do que muitos sustentavam, ser apenas as formas do Mn divalente disponíveis para a planta óxidos mais elevados, desde que facilmente redutíveis por substâncias orgânicas facilmente oxidáveis (tais como o quinol e hidroquinona), eram também acessíveis

para os vegetais. No presente trabalho, se considera o Mn facilmente redutível, como Mn disponível.

O manganês é essencial tanto para as plantas como para os animais. Nas plantas, é indispensável para o seu crescimento e intervém na assimilação dos alimentos, principalmente como um redutor dos nitratos, e em certas condições, tem uma influência reguladora na absorção do cálcio (Karin & Deraz 1961). A função do manganês na fotossíntese também pode ser considerada como provada com suficiente clareza (Lamb *et al.* 1958). O seu conteúdo nas plantas depende de sua concentração no solo. Nos animais superiores exerce uma atividade importante no desenvolvimento do esqueleto, no crescimento e na reprodução, além de intervirm como um estimulador da função enzimática.

### MATERIAL E MÉTODOS

A fim de estudar o comportamento do manganês no solo, esse metal foi dosado, por via espectrofotométrica, nos extratos do solo obtidos por percolação com solução de acetato de amônio pH = 7 e, separadamente, com ácido acético pH = 2,5. O manganês total foi obtido solubilizando a amostra pelo ácido fluorídrico em presença do ácido sulfúrico e o resul-

tado comparando com os valores determinados na solução proveniente do ataque sulfúrico (Inst. Quim. Agrícola 1949). Para a análise do Mn facilmente redutível, empregou-se a extração com solução alcoólica de hidroquinona, tal como recomendada por Jones e Leeper (1951).

Em todos os casos, o manganês foi determinado por oxidação com o metaperiodato de potássio e a coloração resultante, medida em espectrofotômetro Beckman modelo B. Esse aparelho, foi pôsto à nossa disposição pela FAO (United Nation Special Found, Projeto 18). Na preparação de tôdas as soluções, bem como para a lavagem do material envolvido, foi sempre usada água desmineralizada, conseguida filtrando água destilada através de resina sintética apropriada. Observou-se também, as precauções usuais em trabalhos dessa natureza.

### RESULTADOS

Foram estudados 12 perfis típicos do Sertão e 19 da Zona da Mata, do Estado de Pernambuco.

Conforme os resultados de alguns desses solos apresentados no Quadro 1, vê-se que no sertão não há deficiência de manganês, acontecendo o contrário na Zona da Mata, com pequenas exceções.

QUADRO 1. Manganês na Zona do Sertão, Pernambuco

Número da amostra	Profundidade (cm)	Manganês					Carbono orgânico (%)	pH (H <sub>2</sub> O)	Argila + limo (%)
		Acetato de amônio	Acido acético	Acido sulfúrico	Hidroc. alcoólica	Acido fluor			
<b>Araripina</b>									
5296	0-8	ND*	43	198	76	—	0,68	6,1	19,3
5297	8-20	ND	ND	325	37	—	0,46	5,0	21,5
5298	20-45	ND	12	347	ND	—	0,30	4,2	26,4
5299	45-145	12	31	76	46	—	0,17	4,9	30,5
5300	145-250	ND	ND	229	24	—	0,14	4,9	33,5
<b>Sertãois</b>									
5415	0-3	37	25	171	ND	—	1,55	7,0	25,3
5416	3-17	ND	ND	325	104	—	1,11	7,5	39,8
5417	17-23/30	ND	ND	351	82	—	0,54	6,7	39,4
5418	23/30-33/53	ND	ND	247	61	—	0,38	6,8	67,8
5419	33/53-58/70	ND	ND	305	ND	—	0,30	6,0	46,8
5420	58/70-58/100	ND	ND	287	36	—	0,28	7,4	48,2
<b>Floresta</b>									
3556	10-22	ND	24	457	107	—	1,05	7,2	35,2
3557	22-50	ND	ND	20	ND	—	0,29	7,1	36,7
3558	50-105	ND	8	15	ND	—	0,25	7,5	43,8
3559	105-160	ND	10	343	94	—	0,19	6,7	39,5
3560	160-200	ND	ND	439	125	—	0,11	6,1	38,1
<b>Triunfo</b>									
4294	0-14/20	61	201	1639	756	—	1,23	5,9	44,8
4295	14/20-50	12	73	1322	415	—	0,48	5,9	47,3
4296	50-73	12	91	343	415	—	0,31	5,7	45,1
4297	73-113	ND	45	1271	354	—	0,27	5,7	45,9
4298	113-154/156	ND	61	1029	317	—	0,21	5,7	46,9
4299	154/156-210	ND	24	1011	268	—	0,14	5,5	45,9

\*ND = Não detectável (*indetectable*).

QUADRO 2. Manganês na Zona da Mata, Pernambuco

Número da amostra	Profundidade  (cm)	Manganês					Carbono orgânico  (%)	pH  (H <sub>2</sub> O)	Argila + limo  (%)
		Acetato de amônio	Acido acético	Acido sulfúrico	Hidroc. aleoólica	Acido fluor			
		ppm							
<b>Nazaré da Mata</b>									
7052	0-20	ND*	ND	18	ND	152	0,90	5,4	20,5
7053	20-40	ND	ND	38	ND	—	0,68	5,1	65,0
7054	40-70	ND	ND	56	ND	—	0,42	5,3	59,1
<b>Cabo</b>									
7080	0-15	43	85	648	ND	1707	2,16	4,9	76,7
7081	15-135	ND	ND	213	ND	—	0,61	5,6	88,4
7082	135-215	ND	ND	351	ND	—	0,32	5,0	90,4
7083	215-315	ND	ND	381	ND	—	0,19	4,7	55,6
7084	315-465	ND	ND	229	ND	—	0,19	4,7	29,9
7085	465-485	ND	ND	229	ND	—	0,18	4,7	18,2
<b>Ribeirão</b>									
7098	0-15	ND	ND	38	ND	244	13,5	5,3	36,2
7099	15-35	ND	ND	96	ND	—	0,91	4,6	47,9
7100	35-135	ND	ND	76	ND	—	0,42	4,9	70,1
7101	135-195	ND	ND	38	ND	—	0,33	5,2	69,4
7102	195-265	ND	ND	38	ND	—	0,20	5,2	75,6
7103	265-535	ND	ND	ND	ND	—	0,18	5,2	61,0
7104	535+	ND	ND	56	ND	—	0,05	4,9	40,6
<b>Vit. St.º Antão</b>									
7244	0-20	ND	8	ND	ND	266	3,94	4,4	59,7
7245	20-50	ND	ND	ND	15	—	0,99	4,5	66,2
<b>Água Preta</b>									
7246	0-20	37	73	305	ND	—	1,09	5,3	35,8
7247	20-35	12	18	229	ND	—	0,60	4,9	50,8
7248	35-115	ND	ND	76	ND	—	0,27	4,9	79,8
7249	115-155	ND	ND	76	ND	—	0,18	4,9	68,4
7250	155-225	ND	ND	114	ND	—	0,13	4,9	63,1
7251	225-250	ND	ND	171	ND	—	0,08	4,8	51,0
<b>Goiana</b>									
6706	0-14	ND	ND	46	ND	—	0,91	4,3	3,2
6707	14-35	ND	ND	31	ND	—	0,22	4,3	2,0
6708	35-75	ND	ND	38	ND	—	0,20	4,5	5,1
6709	75-135	ND	ND	38	ND	—	0,08	4,8	2,2
6710	135-145	ND	ND	23	ND	—	0,04	5,5	1,8
6711	145-149/195	ND	ND	38	ND	—	3,44	4,8	12,7
6712	149/195+	ND	ND	53	ND	—	1,07	4,5	9,1
<b>Moreno</b>									
7073	0-20	ND	ND	76	ND	—	1,56	4,1	37,7
7074	20-35	ND	ND	ND	ND	—	0,96	4,6	42,7
7075	35-65	ND	ND	ND	ND	—	0,55	4,7	46,0
7076	65-105	ND	ND	ND	ND	—	0,44	4,6	58,4
7077	105-165	ND	ND	38	ND	—	0,40	5,1	69,5
7078	165-235	ND	ND	56	ND	—	0,22	5,1	62,5
7079	235-250	ND	ND	76	ND	—	0,21	4,9	55,8
<b>Paudalho</b>									
7068	0-12	ND	18	38	ND	—	2,10	5,4	30,5
7069	12-22	ND	ND	38	ND	—	0,90	5,2	53,7
7070	22-55	ND	ND	38	ND	—	0,49	4,4	53,3
7071	55-120	ND	ND	38	ND	—	0,32	4,2	52,6
7072	120-170	ND	ND	38	ND	—	0,24	4,8	54,5

\*ND = Não detectável (*indefectible*).

## DISCUSSÃO

*Geoquímica do manganês*

Não foi possível encontrar qualquer correlação entre os dados obtidos, para o Mn extraído pelo ácido sulfúrico e os teores de limo + argila e o pH dos solos, mesmo dentro de um só perfil. Isso levou a que se tentasse verificar os teores de manganês total, determinados por fluorização da amostra. Dos resul-

tados conseguidos tornou-se evidente que o método de ácido sulfúrico usado pelo nosso laboratório (Inst. Quim. Agrícola 1949), é incapaz de retirar todo o manganês existente na amostra. O manganês dosado no extrato obtido pela fluorização, é freqüentemente até dez vezes maior do que o existente no extrato sulfúrico. Resultados mercedores de confiança para completar o estudo da geoquímica do manganês nos solos em questão deverão, portanto, aguardar que se

possa dispor de dosagem do Mn no extrato fluorídrico. Estudos nesse sentido prosseguem ativamente nos laboratórios da Seção de Solos do Instituto de Pesquisas e Experimentação Agropecuárias do Nordeste (IPEANE).

#### *Manganês disponível*

Numa tentativa para correlacionar os dados do laboratório com a disponibilidade de manganês para as plantas, foram feitas extrações do solo com ácido acético 2,5 por cento (pH = 2,5), acetato de amônio normal (pH = 7) e solução alcoólica de hidroquinona (0,05%).

Os resultados estão dados nos Quadros 1 e 2, junto com os obtidos pelo ataque sulfúrico e fluorídrico efetuados com o fito de estudar a geoquímica do manganês nos solos envolvidos. Da comparação desses dados, resulta óbvio que o manganês extraído pelo ácido acético (pH=2,5) não pode ser considerado como verdadeiramente trocável. Aparentemente, esse manganês está mais fortemente ligado do que o Mn trocável; provavelmente adsorvido aos minerais secundários da argila (Randhawa *et al.* 1961). Com excessão de dois perfis de solo (N.º 6706 - 6712 e 7042 - 7045), para os quais o Mn permutável é igual ao extraído pelo ácido acético, os teores obtidos pelo último método são sempre maiores; muitas vezes, mesmo consideravelmente mais elevados, o que confirma a asserção acima.

### CONCLUSÃO

#### *Manganês trocável*

Nos solos do sertão estudados, que foram os perfis típicos dos grandes grupos de solo que ocorrem na região, o Mn trocável variou de quantidades não detectáveis pelo método utilizado (aprox. 13 ppm até 61 ppm), em um solo, relativamente ácido, do Município de Triunfo. Na Zona da Mata, que constitui, graças a relativa regularidade da precipitação pluviométrica, a zona mais aproveitável do Estado sob o ponto de vista agrícola, os teores de Mn permutável nos solos analisados, variou entre uma quantidade indetectável e cerca de 50 ppm. Os solos objeto de investigação, foram os solos típicos de toda essa zona (aprox. 12.000 km<sup>2</sup>). Foram analisados 13 perfis de solos.

#### *Manganês disponível*

Resultados surpreendentes foram encontrados quando se determinou o Mn facilmente redutível, que pode ser considerado como o disponível para as

plantas (Jones & Leeper 1951). O teor do Mn nessa forma é quase sempre superior ao Mn trocável, o que vem demonstrar que em adição ao Mn permutável, existem no solo formas de Mn não trocável, mas que podem ainda assim servir de alimento para as plantas. De acordo com Jones e Leeper (1951), um solo deve conter mais do que 20 ppm de manganês facilmente redutível para assegurar o crescimento normal das plantas. Quando o conteúdo dessa forma de Mn é menor do que 20 ppm, as plantas exibem sintomas de deficiência.

Se 20 ppm de manganês facilmente redutível fôr aceito como limite para um solo ser considerado deficiente de Mn, fato com que parecem concordar, tanto quanto se saiba, a unanimidade dos autores, verificou-se que para quatro tipos de solo, totalizando uma fração relativamente pequena dos solos, pode-se prever deficiência do Mn. Todos os outros solos típicos do Sertão revelaram suficiência de manganês. Isso pode ser atribuído à baixa precipitação que caracteriza essa zona semiárida do Estado (aprox. 65.000 km<sup>2</sup>), ao baixo teor de matéria orgânica e ao pH relativamente ácido. Quanto aos solos da Zona da Mata, para apenas dois perfis típicos localizados na Zona Norte do Estado, perto da fronteira com o Estado da Paraíba, o teor de Mn do solo pode ser considerado como satisfatório. Esses solos correspondem a uma estreita faixa que compreende os municípios de Bom Jardim, Vicência, Aliança e Timbaúba (Fig. 1). Para o restante dos solos da região, se prevê uma deficiência em manganês. Esta deficiência pode ser explicada pelo clima úmido e quente, elevada precipitação e pH relativamente ácido do solo, fatores que favorecem a lixiviação do Mn, como também dos outros elementos. Nessas condições, como acima foi indicado, o Mn tende a migrar facilmente. Esses resultados são surpreendentes, uma vez que, embora se saiba de casos de deficiência de manganês verificado em certos solos (deficiência de Mn e Zn em coqueiro, cana, algodão, macaxeira e mandioca, nos solos de taboleiro), principalmente quando esses solos são submetidos à calagem, mesmo em pequena proporção (Savim 1963, e Fernandes-), isso não foi aparentemente observado para toda a zona. No entanto, é possível que a carência em manganês e talvez de outros elementos menores a ele associados, seja responsável, pelos menos em parte, pela baixa produtividade dos nossos solos da Zona da Mata, os quais mesmo quando comumente adubados (N, P, K, Ca) e irrigados, não dão as produções que seriam de esperar. Essas previsões só poderão, evidentemente, ser comprovadas mediante experimentação no campo. Como o Mn é indis-

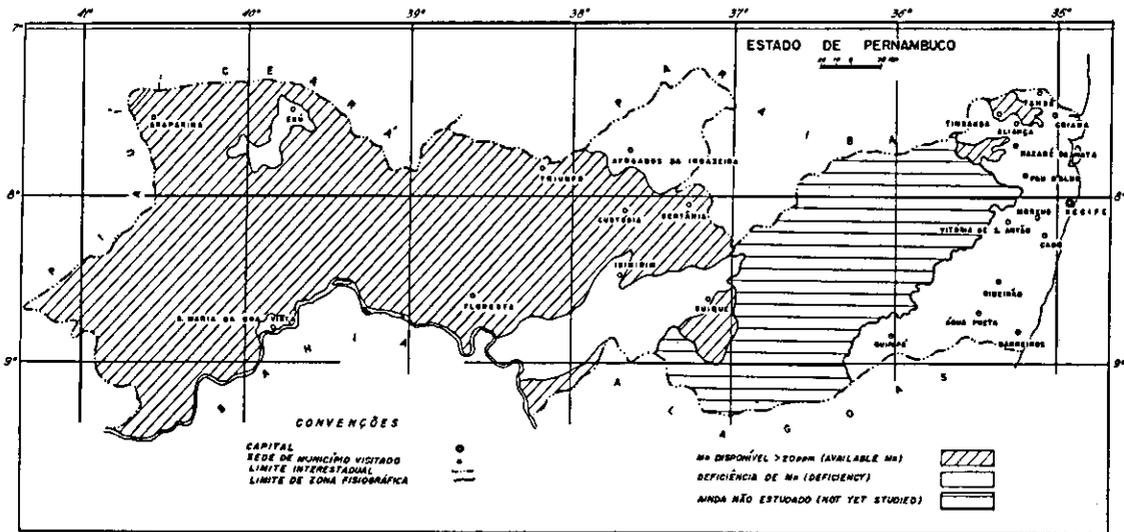


FIG. 1. Zonas no Estado de Pernambuco com previsão de deficiência de manganês.

pensável ao crescimento, não só das plantas como dos animais, é crível que essa deficiência poderá ser correlacionada também com a precária produtividade dos nossos rebanhos e talvez possa ser ligada a alguma doença endêmica na região. Investigações nesse sentido escapam ao IPEANE, mas talvez valesse à pena às instituições de pesquisas interessadas tentá-las. Deve ser mais do que uma coincidência o fato de que na região norte do Estado, exatamente aonde encontrou-se relativa abundância de Mn disponível (Fig. 1), sem que a quantidade seja suficiente para se pensar em toxidez, obtêm-se colheitas mais abundantes e os experimentos realizados respondem melhor à adubação normal com macroelementos (Fernandes). É também provável que ao lado da carência de manganês dos solos investigados, exista também a falta de outros micronutrientes geoquimicamente associados ao manganês. Sabe-se que nas rochas sedimentares (Hawkes & Webb 1962), o manganês ocorre associado ao As, Ba, Co, Mo, Ni, V e Zn. Assim, é possível aparentemente, se prever também a deficiência adicional de Co, Mo e Zn que afeta também o desenvolvimento das culturas e dos animais. Estudos para esclarecer esses fatos ligados à geoquímica dos elementos envolvidos, prosseguem nos laboratórios da Seção de Solos do (IPEANE).

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Comissão Regional de Solos, pela coleta e descrição dos perfis de solo. Agradecem ainda, aos seguintes funcionários que colaboraram na execução deste trabalho: José Ferreira Leão, Moacir Marinho, Antônio Ramos e José Soares (Laboratoristas); Severino Correia (Servente); Mircio Freire (Desenhista); Marluce Pereira e Glaura Souto (Datilógrafos).

#### REFERÊNCIAS

- Agr. Gaz. N.S. Wales 1911. Manganese causing bare patches in soil. Agr. Gaz. N.S. Wales No. 1:70.
- Aiyar, S.P. 1946. The place of minor elements in rice growing. Ind. Farming 1:11-14.
- Archer, F.C. 1963. Trace elements in some Welsh upland soils. J. Soil Sci. 14:144-148.
- Fernandes, C.S. — Comunicação pessoal.
- Hammes, J.K. & Berger, K.C. 1960. Manganese deficiency in oats and correlation of plant manganese with various soil tests. Soil Sci. 90:239-244.
- Hawkes, H.E. & Webb, J.S. 1962. Geochemistry in mineral exploration. Harper & Row, New York.
- Inst. Quím. Agrícola 1949. Método de análises de solos. Bol. n.º 11, Min. Agricultura, Rio de Janeiro.
- Jones, L.P., & Leeper, G.W. 1951. Available manganese oxides in neutral and alkaline soils. Plant and Soil 3:154-159.
- Karim, A.Q.M.B. & Deras, O. 1961. Effect of micro-nutrients on the absorption of major elements in mustard. Soil Sci. 92:408-412.
- Karim, A.Q.M.B., Hussarin, M. & Choudhury, S. 1960. Studies on the manganese content and its distribution on some East Pakistan soils. Soil. Sci. 90:129-132.
- Lam, C.A., Bentley, O.G. & Beattie, J.M. 1958. Trace elements. Academic Press, New York.
- Le Riche, H.H. & Weir, A.H. 1963. A method of studying trace elements in soil fractions. J. Soil Sci. 14:225-235.
- Mandal, L.N. 1961. Transformation of iron and manganese in water-logged rice soils. Soil Sci. 91:121-126.
- McHargue, J.S. 1945. The role of manganese in agriculture. Soil Sci. 60:115-118.
- Mulder, E.G. & Gerre'sar, F.C. 1952. Advances in Agron. 4:222-272.
- Mitchell, R.L. 1945. Cobalt and nickel in soils and plants. Soil Sci. 60:63-70.
- Mukherjee, N.R. & Antony, L.M. 1957. Geochemical prospecting. Bull. n.º 3, Univ. Alaska.

- Oertel, A.C. 1961. Pedogenesis of some red-brown earths based on trace-elements. Profiles 12:242-258.
- Oertel, A.C. 1961. Relation between trace-elements concentrations in soil and parent material. J. Soil Sci. 12:119-128.
- Page, E.R. 1964. The extractable manganese of soil. J. Soil Sci. 15:93-102.
- Pinta, M. 1962. Recherches et dosage des elements traces. Dunod, Paris.
- Randhawa, N.S., Kanwar, J.S. & Nighawan, S.D. 1961. Distribution of different forms of manganese in the Punjab soils. Soil Sci. 92:106-112.
- Rankama, K. & Sahama, Th. G. 1954. Geoquímica. Aguilar S.A. de Ediciones, Madrid.
- Ravikovitch, S., Margolin, M. & Navarot, S. 1961. Micro-elements in soils of Israel. Soil Sci. 92:85-89.
- Robinson, W. & Edgington, G. 1945. Minor elements in plants and some accumulator plants. Soil Sci. 60:15-27.
- Sandell, E.B. 1959. Colorimetric determination of traces of metals. Interscience Publ., New York.
- Savin, G. 1963. A nutrição mineral e a diagnose foliar do coqueiro. Inst. Óleos, Depto. Pesq. Exp. Agropecuárias, Min. Agricultura.
- Schnitzer, M. & Skinner, S.I.M. 1963. Organo-metallic interactions in soils. I. Reactions between a number of metal ions and the organic matter of a podsol B H horizon. Soil Sci. 96:86-93.
- Vinogradov, A.P. 1959. The geochemistry of rare and dispersed chemical elements in soils. Consultant Bureau, New York.
- Wallace, T. 1951. The diagnosis of mineral deficiencies in plants by visual symptoms. HMSO, London.

## THE GEOCHEMISTRY OF MINOR ELEMENTS IN PERNAMBUCO SOILS. I. MANGANESE IN THE ZONA DA MATA AND SERTÃO

### Abstract

Information on soil microelements of Brazil are scanty; and non-existent, as far as it is known, for North-East Brazil. The present work marks the beginning of the first systematic study of microelements in the typical soils of this region.

Twelve profiles of typical soils of the interior (Sertão, aprox. 65.000km<sup>2</sup>) and 19 typical soil profiles of the region near the coast (Zona da Mata, aprox. 12.000km<sup>2</sup>) of the State of Pernambuco are studied. These profiles represent the major soil types of the region involved.

In these soils, spectrophotometer determinations were made on the Mn extracted by various agents sulfuric acid (Inst. Quim. Agrícola 1959), hydrofluoric acid, ammonium acetate (pH=7), acetic acid 2,5%, (pH=2.5), and alcoholic hydroquinone 0.05% in order to study the geochemistry of manganese, and the amount available for the plants.

In the soils of the semi-arid region of State of Pernambuco (Sertão), with the exception of some soils of the area shown in Fig. 1, the content of available manganese (easily reducible manganese) is considered sufficient to support plant life. The chances of manganese deficiency or toxicity, in these soils, is remote.

In the soils near the coast (Zona da Mata) which are the most important from the agricultural point of view, the available Mn content is surprisingly low. The available Mn content for most of the soils is much lower than 20 ppm. If this content of easily reducible manganese (Jones & Leeper 1951) is to be accepted as the limit for a soil to be considered deficient in available manganese, most of the better soils of Pernambuco appear to be Mn deficient. Only one exception was found, for the soils of a narrow zone in the north of the Pernambuco State (Fig. 1), where available Mn content is enough to support the normal growth of plants. In this region, the chances of manganese deficiency or toxicity are also remote.

It is perhaps possible to attribute, at least in part, to Mn and other minor elements deficiencies, the observed low yields of crops in the "Zona da Mata" even when these soils are irrigated and fertilized with macroelements. A deficiency of Co, Mo, and Zn, is also to be expected, as these elements are known to be associated (along with As, Ba, Ni and V) with Mn in sedimentary rocks.

It is emphasized the need of further investigations to prove in the field the statements made above, and to determine whether some endemic diseases in animals in that region, may be attributed to minor elements deficiencies.

The geochemistry of Mn was not totally elucidated. The sulfuric acid method utilised (Inst. Quim. Agrícola 1959) failed to extract the total Mn in the soils. So, it was not possible to find any correlation between the total Mn content and the silt+clay portion, or the pH of the soils, even in the same profile. The hydrofluoric acid attack is more promising, and active work is now being conducted in the Soil Section of Instituto de Pesquisas e Experimentação Agropecuárias do Nordeste (IPEANE), in order to provide knowledge of the geochemistry of Mn in our soils.

Even though field experiments have not been conducted by IPEANE staff members, the statements made above, are supported by the fact that in the narrow zone of Pernambuco State, where Mn is not deficient, better yields and better response to common fertilization (macroelements) were observed by a few scientists.

The areas in which Mn deficiency is expected, are shown in Fig. 1.