

## GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS MENORES NOS SOLOS DE PERNAMBUCO. II. COBALTO NA ZONA LITORAL-MATA<sup>1</sup>

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

### Síntese

Foram estudados onze perfis de solos típicos da Zona Litoral-Mata de Pernambuco. Esses perfis são os representativos dos grandes grupos de solos da área em questão. Nesses solos determinou-se por espectrofotometria o conteúdo de cobalto total e do solúvel, em ácido acético 0,5 N, a fim de obter dados sobre a geoquímica do cobalto e a sua disponibilidade para as pastagens, do que depende, em parte, a saúde dos rebanhos.

O teor de cobalto total na maioria dos solos é surpreendentemente alto, quando comparado com os dos solos de outros países, aparentando mesmo, ter o cobalto se concentrado no solo em relação às rochas que lhe deram origem. Esse elevado teor, provavelmente, deriva dos minerais titaníferos e/ou das biotitas existentes nas rochas originais.

O cobalto (total) desses solos apresenta uma tendência geral a se concentrar no horizonte B, como seria de esperar, uma vez que se constatou que esse elemento acompanha as variações do conteúdo de argila, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Com o objetivo de tentar prever as deficiências de cobalto para os rebanhos da região, compararam-se os resultados das determinações de cobalto total e também do cobalto solúvel, extraído pelo ácido acético 0,5 N,<sup>4</sup> com os teores mínimos adotados pela maioria dos autores. Assim, ao se compararem os dados de cobalto total, verifica-se que apenas a maioria dos solos do Município de Goiana (6964-6968) e os da faixa costeira, que fazem parte da mesma unidade, contêm um teor de cobalto total abaixo do limite mínimo (5 ppm) para um solo ser considerado deficiente. No entanto, quando se estuda o cobalto solúvel, o que aparentemente constitui um índice mais digno de confiança, verifica-se que a situação é grandemente alterada, no que diz respeito à deficiência de cobalto para os animais, e apenas quatro solos típicos da região, que abrangem grande parte dos Municípios do Cabo, Água Preta, Timbaúba e Aliança, contêm um teor de cobalto acima dos níveis mínimos descritos para uma região saudável.

### INTRODUÇÃO

O cobalto fornece um dos mais notáveis exemplos da importância dos elementos menores na agropecuária, embora, aparentemente, não seja indispensável para a vida das plantas. No entanto, atualmente é um fato reconhecido, que uma deficiência de cobalto na dieta dos ruminantes é a causa de um progressivo emagrecimento desses animais; uma doença conhecida por vários nomes. O gado requer, em geral, menos cobalto do que as ovelhas, e parece

haver uma concordância entre os diversos autores de que uma pastagem que contenha apenas de 0,03 a 0,07 ppm de cobalto na matéria seca, pode ser considerada como deficiente para as ovelhas (Vaneslow 1966).

Existem poucas probabilidades de ocorrer cobalto em excesso no solo e até hoje não se conhecem exemplos desse fato (Vaneslow 1966). Entretanto, existem regiões onde os solos são pobres em cobalto e, como resultado, os animais podem apresentar uma doença endêmica (uma espécie de anemia). De fato, o efeito dos compostos de cobalto na formação dos corpúsculos vermelhos de sangue, tem sido provado de várias maneiras. Em muitos países, inclusive no nosso, o cobalto tem sido introduzido no solo, ou adicionado às rações dos animais, tendo já sido descritos na literatura internacional, excelentes resultados obtidos, alimentando-se animais anêmicos com compostos de cobalto. Uma substância cristalina, conhecida como fator B<sub>12</sub>, preventiva da anemia, foi isolada do fígado dos animais. Ela contém um átomo de cobalto por molécula da substância (Vinogradov. 1959). Os ruminantes diferem

<sup>1</sup> Recebido para publicação em 30 de agosto de 1967. Boletim Técnico n.º 12 do Instituto de Pesquisas e Experimentação Agropecuárias do Nordeste (IPEANE). Realizado nos Setores de Química e Geoquímica da Seção de Solos do IPEANE e apresentado no XI Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Brasília, julho 1967.

<sup>2</sup> Químico, Chefe do Serviço de Engenharia e Tecnologia Rurais do IPEANE, Caixa Postal 205, Recife, Pernambuco. Professor de Geoquímica da Escola de Geologia da Universidade Federal de Pernambuco.

<sup>3</sup> Químico, Chefe do Setor de Química da Seção de Solos do IPEANE, Caixa Postal 205, Recife, Pernambuco. Professor de Química Geral da Escola Técnica Federal de Pernambuco.

dos outros animais, porque podem utilizar o cobalto inorgânico de sua alimentação; os microorganismos do rúmen, aparentemente, produzem quantidades suficientes desta vitamina (B<sub>12</sub>) para satisfazer as necessidades do animal (Hill *et al.* 1953).

Trabalhos clássicos (Goldschmidt 1958) dão um conteúdo de 4-40 ppm de cobalto total em solos de regiões saudáveis; enquanto nas regiões deficientes, um conteúdo menor do que 3-4 ppm, ou tão baixo quanto 0,1 ppm, foram freqüentemente encontrados. Mitchell (1945) encontrou em solos do Nordeste da Escócia 0,19-0,68 ppm de cobalto solúvel em ácidos diluídos e 0,06-0,68 ppm na matéria seca, para as pastagens. A relação entre o cobalto solúvel no solo e o contido nas pastagens é notavelmente constante (em torno de 0,34). Mais recentemente, no entanto, alguns autores, embora concordando que a forragem para os animais domésticos deve conter no mínimo 0,07 ppm de cobalto na matéria seca a fim de evitar a ocorrência de doenças derivadas de uma deficiência em cobalto, não têm encontrado uma relação direta entre o conteúdo de cobalto no solo e o existente nas plantas forrageiras (Mohrnatz & Filipovic 1961). Isso de nenhum modo é uma opinião unânime entre os autores (Chodan 1962). Trabalhos, relativamente recentes, citam uma classificação dos solos de acordo com o seu conteúdo de cobalto e a incidência de doenças endêmicas nos animais. Walsh *et al.* (1956) classificaram os solos quanto ao seu conteúdo de cobalto total em três grupos: (I) menos de 2,5 ppm, muito deficientes; (II) 2,5-5,0 ppm, moderadamente deficientes; e (III) acima de 5,0 ppm, satisfatórios. Randhawa e Kanwar (1964) não só admitem a classificação acima, como também frisam terem Davison e Mitchell (1940) observado que rebanhos sofrendo doenças de nutrição, são muitas vezes encontrados em áreas contendo menos de 5,0 ppm de cobalto. Patterson (1937) assinalou que os solos deficientes contêm de 2,8 a 3,7 ppm de cobalto, ao passo que os solos de áreas saudáveis, se situam entre 11-30 ppm de cobalto. Stewart (1953) ao investigar deficiências em pastagens da Grã-Bretanha, estabeleceu que, em solos minerais, menos de 0,25 ppm de cobalto solúvel em ácidos diluídos indicava deficiência, e que mais de 0,3 ppm podia ser considerado como um solo contendo teor suficiente de cobalto.

Tendo sido conclusivamente estabelecida a importância do cobalto na nutrição animal (Banerjee *et al.* 1963) e diante do fato de solos deficientes em cobalto terem sido encontrados em muitas partes do mundo, os autores acharam de interesse dedicar a continuação de seus estudos dos elementos menores nos solos de Pernambuco (Horowitz & Dantas 1966)

à geoquímica do cobalto, na esperança de que dados úteis pudessem ser obtidos desse levantamento. Isso é tão mais significativo, quando, ao que se saiba, nenhum trabalho anterior a esse respeito foi realizado. Os autores chamam a atenção para o fato de que, mesmo em muitos casos (Shaukt & Evans 1960), o cobalto aumentou significativamente o crescimento de certos vegetais, embora não se tenham encontrado sintomas provenientes de sua deficiência.

### O COBALTO NOS SOLOS

A abundância do cobalto na crosta é de 17-27 ppm (Carr & Turekin 1961). O seu teor total nos solos varia de 1-40 ppm (Hawkes & Webb 1962), ocorrendo na forma bivalente. O cobalto forma também compostos orgânicos complexos, nos quais está na forma trivalente (Co<sup>3+</sup>).

Sendo o cobalto siderófilo e em grau menor um elemento calcófilo, tem uma tendência a se concentrar nas massas de sulfetos segregados pelos magmas, nos quais se encontra, principalmente, oculto na estrutura da pirrotina (Rankama & Sahama 1954). No curso, porém, da cristalização magnética se considera geralmente, que o cobalto segue o ferro (II) mais estreitamente que o Mg (Goldschmidt 1958). O cobalto não forma minerais independentes nas rochas ígneas e as análises disponíveis das rochas cristalinas indicam que existe uma relação entre a concentração de cobalto e o conteúdo de minerais escuros das rochas, como, aliás seria de esperar do que acima foi dito. As rochas ultrabásicas, como um grupo, exibem a mais alta concentração de cobalto (Carr & Turekin 1961). Ainda segundo Carr e Turekin (1961), o cobalto tende a seguir mais o magnésio do que o ferro (II) nas rochas cristalinas, ao contrário do que sugeriu Goldschmidt (1958). Seja qual for o caso, o fato é que a coerência do cobalto com o Mg e o Fe (II) sugere que a maior parte do cobalto nas rochas graníticas, está concentrada nos minerais ferromagnesianos (a biotita, por exemplo, tem em média 80 ppm de Co). Os minerais titaníferos, no entanto, contêm a mais elevada concentração de cobalto (em torno de 200 ppm) e mostram um distinto enriquecimento nesse elemento sobre a média para a litosfera (Goldschmidt 1958).

Mitchell (1945) afirma que o conteúdo dos elementos menores no solo depende quase inteiramente das rochas das quais o solo derivou e dos processos de intemperismo atuantes sobre o material originário. No entanto, as leis que governam a distribuição dos elementos menores nas rochas ígneas e metamórficas não são válidas para os sedimentos. O conteúdo de elementos menores em um sedimento pode

ser influenciado por diversos fatores tais como: as proporções relativas do material residual, variabilidade na composição do material argiloso, conteúdo de matéria orgânica, tamanho das partículas etc. A interação desses fatores tende a complicar o modo de distribuição dos elementos menores nos sedimentos. Portanto, é de se esperar que o comportamento do cobalto nos solos não apresente a regularidade que caracteriza a sua distribuição nas rochas cristalinas. Durante o intemperismo, o magnésio tende a ser removido em solução, preferentemente ao ferro, ao passo que o cobalto tende a seguir o ferro, exceto nos casos onde ocorre a separação do ferro e do manganês, quando então segue o manganês (Carr & Turekin 1961). Essa separação de elementos estreitamente relacionados na zona superior da litosfera, por processos que envolvem dissolução e redeposição, é freqüentemente determinada pelos seus diferentes potenciais de oxidação-redução (Mason 1966).

Os principais fatores que parecem influir de uma maneira geral na geoquímica dos elementos menores no solo são: o pH, a matéria orgânica total, a argila, a sílica e os hidróxidos de ferro e alumínio.

A maior parte do cobalto nos solos parece estar situada na rede cristalina dos minerais da argila, e uma parte menor, adsorvida à fração colonial do solo. Parte considerável desta última fração foi encontrada adsorvida aos óxidos e hidróxidos coloidais associados às argilas.

Trabalhos realizados com Co 60, como traçador radioativo, demonstraram que o cobalto adicionado ao solo se distribui em duas formas: a) facilmente trocável, que pode ser extraído pelo acetato de amônio, da mesma forma que as outras bases permutáveis; b) em uma forma fortemente adsorvida (Banerjee *et al.* 1963). A forma fortemente adsorvida, aparentemente, não se forma de imediato. No início, o Co é adsorvido em uma forma facilmente permutável. Com o passar do tempo, parte desse cobalto passa para uma forma fortemente adsorvida. A explicação desse fato reside talvez em um mecanismo semelhante ao de fixação do boro pela argila. O elemento, primitivamente adsorvido, move-se com o passar do tempo, para o interior mesmo da rede cristalina superficial.

O fato, porém, de que o ácido acético 0,5 N seja capaz de remover parte do cobalto, sugere que esta forma deve ser, pelo menos em parte, disponível para as plantas.

Nos solos com elevado conteúdo de matéria orgânica (o que não é o caso para os solos estudados), os metais pesados, particularmente  $\text{Cu}^{++}$  e  $\text{Mn}^{++}$ , são fortemente adsorvidos, o que levou muitos autores

a associar a deficiência desses elementos com solos orgânicos. Embora isso seja verdade para muitos cations, parece comprovado o fato de que solos que contenham quantidades apreciáveis de argila podem reter os cations dos metais pesados mais fortemente, principalmente se eles estão presentes em pequenas quantidades e tempo suficiente tenha sido disponível para a reação. Provavelmente, reações específicas de sorção são envolvidas na fixação desses cations. Os resultados sugerem que a matéria orgânica pode não afetar significativamente essas reações, em solos contendo teores baixos, ou mesmo médios, de matéria orgânica (Keven *et al.* 1963) como a totalidade dos solos estudados no presente trabalho.

### MATERIAL E MÉTODOS

O cobalto foi determinado nos extratos obtidos da fusão com carbonato de sódio das amostras de solo (pulverizadas para passar em peneira de nylon de 100 mesh). Paralelamente, o cobalto solúvel foi dosado em soluções obtidas pela percolação do solo com ácido acético 0,5 N.

Em todos os casos, as determinações foram feitas colorimetricamente, em espectrofotômetro Beckman, modelo B, primeiramente pelo método do 2-nitroso-1-naftol descrito por Sandell (1959). Esse método não foi julgado satisfatório, tendo sido abandonado em favor do idealizado por Clark (1958). O último método difere do anterior apenas em detalhes, uma vez que o complexante é o mesmo. No entanto, foi considerado bastante mais acurado do que o primeiro.

Em todas as operações, bem como na coleta e manuseio das amostras de solo, foram tomadas as precauções usuais quando se trabalha com elementos menores, a fim de evitar possível contaminação. Para todas as séries diárias de determinações, foram analisados um branco e dois padrões, para levar em conta o cobalto porventura existente nos reagentes (nenhum) e introduzir um fator para levar em conta o fato de que a absorvência de padrões e amostras semelhantes, varia algo de dia para dia. Provavelmente, essas variações são devidas às diferentes condições existentes no laboratório e que afetam imprevisivelmente algumas das determinações sensíveis, como as envolvidas nas análises de elementos menores (Fleet 1967).

### RESULTADOS E CONCLUSÕES

Foram analisados onze perfis típicos dos solos da região. Esses perfis englobam a maioria dos solos da Zona Litoral-Mata de Pernambuco, tendo sido originalmente coletados e classificados pela Divisão

QUADRO 1. Cobalto total e solúvel em solos típicos da Zona Litoral — Mata do Estado de Pernambuco

Número da amostra e localização	Horizonte	Profundidade cm	Argila total %	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Cobalto	
							Total	Solúvel em ácido acético 0,5 N
							ppm	ppm
<b>Goiana</b>								
6964	A <sub>P</sub>	0—13	5,20	3,00	2,82	0,20	0,7	<0,1
6965	A <sub>2</sub>	13—34	10,60	4,42	4,61	0,20	0,7	<0,1
6966	B <sub>1</sub>	34—56	19,50	8,59	8,87	0,30	2,0	<0,1
6967	B <sub>2</sub>	56—93/115	25,20	10,70	10,42	0,80	5,0	<0,1
6968	B <sub>3</sub>	95—140	30,20	15,77	16,11	1,30	7,0	<0,1
<b>Cabo</b>								
7080	A <sub>1P</sub>	0—15	58,90	20,83	18,57	21,97	31	0,5
7081	B <sub>21</sub>	15—135	80,50	28,72	28,40	21,73	42	0,5
7082	B <sub>22</sub>	135—215	67,80	34,98	30,01	17,03	29	0,3
7083	B <sub>3</sub>	215—315	35,00	30,80	26,40	24,37	25	0,1
7084	C <sub>1</sub>	315—465	13,40	29,64	25,94	25,24	23	0,1
7085	C <sub>2</sub>	465—485	7,20	28,66	25,41	25,71	26	0,1
<b>Barreiros</b>								
8123	A <sub>P</sub>	0—20	55,00	24,20	21,11	7,24	20	<0,1
8124	B <sub>1</sub>	20—55	65,00	29,11	14,15	9,54	22	<0,1
8125	B <sub>2</sub>	55—182	53,00	24,50	13,34	9,21	24	<0,1
8126	B <sub>3</sub>	182—400	53,00	27,50	15,13	9,90	—	—
<b>Timbaúba</b>								
7042	A <sub>1</sub>	0—20	17,20	6,63	4,56	4,80	22	0,3
A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	20—30	—	—	—	—	35	0,3
7043	B <sub>2</sub>	30—45	58,60	22,45	14,72	10,99	66	0,3
7044	B <sub>3</sub>	45—60	53,50	27,57	15,11	13,46	55	1,1
7045	C	60—70	34,50	27,28	13,27	14,13	70	1,0
D	D	70+	—	—	—	—	46	0,4
<b>Aliança</b>								
7062	A <sub>3P</sub>	0—15	31,80	14,60	11,44	3,15	35	0,4
7063	B <sub>1</sub>	15—35	44,20	19,93	16,96	5,82	26	0,6
7064	B <sub>21</sub>	35—70	54,60	22,80	20,29	7,89	29	0,4
7065	B <sub>22</sub>	70—160	52,50	25,57	21,45	8,50	8	0,1
7066	B <sub>3</sub>	160—220	42,70	25,02	20,85	9,69	47	<0,1
7067	C	220—250	37,20	23,07	19,40	7,74	36	<0,1
<b>Nazaré da Mata</b>								
7052	A <sub>1P</sub>	0—20	14,80	7,29	4,65	2,23	9	0,1
7053	B <sub>2</sub>	20—40	59,60	23,93	19,48	7,42	10	0,1
7054	B <sub>3</sub>	40—79	52,30	26,63	17,67	7,39	37	0,1
<b>Paudalho</b>								
7068	A <sub>1P</sub>	0—12	25,80	8,81	8,22	2,75	20	<0,1
7069	A <sub>3</sub>	12—22	48,60	18,37	17,97	4,58	24	<0,1
7070	B <sub>1</sub>	22—55	52,10	20,44	19,84	3,96	27	<0,1
7071	B <sub>21</sub>	55—120	52,00	19,89	18,64	3,64	14	<0,1
7072	B <sub>22</sub>	120—170	49,40	19,10	20,47	4,36	14	<0,1
<b>Moreno</b>								
7073	A <sub>1</sub>	0—20	27,70	11,68	10,68	1,43	17	0,1
7074	A <sub>3</sub>	20—35	34,60	13,84	12,85	3,15	20	<0,1
7075	B <sub>1</sub>	35—65	39,90	16,19	14,52	3,55	20	<0,1
7076	B <sub>21</sub>	65—105	52,30	21,01	19,67	5,10	24	0,1
7077	B <sub>22</sub>	105—165	56,80	26,27	23,94	6,97	26	0,1
7078	B <sub>3</sub>	165—235	39,00	24,98	22,55	6,22	18	0,1
7079	C	235—250	29,60	23,30	20,98	6,02	21	0,1

QUADRO 1. (Continuação)

Número da amostra e localização	Horizonte	Profundidade em	Argila total %	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Cobalto	
							Total	Solúvel em ácido acético 0,5 N
							ppm	ppm
<b>Ribeirão</b>								
7098	A <sub>1P</sub>	0-15	30,90	11,55	9,85	2,24	23	0,1
7099	B <sub>1</sub>	15-35	42,60	16,23	15,68	3,66	33	0,1
7100	B <sub>21</sub>	35-135	67,40	23,02	22,72	10,01	29	0,1
7101	B <sub>22</sub>	135-195	61,80	25,67	25,91	10,18	37	0,1
7102	B <sub>3</sub>	195-265	71,10	27,27	26,01	10,38	41	0,1
7103	C	265-535	47,80	22,70	21,01	9,84	24	0,1
7104	D	535-735	17,90	18,60	17,05	10,41	29	0,1
<b>Água Preta</b>								
7246	A <sub>1P</sub>	0-20	22,20	12,04	9,72	1,22	7	0,3
7247	B <sub>1</sub>	20-35	26,70	18,16	15,61	2,95	12	0,5
7248	B <sub>2</sub>	35-115	56,50	31,95	26,98	6,39	7	0,2
7249	B <sub>3</sub>	115-155	45,40	28,63	25,01	5,54	20	0,1
7250	C	155-225	37,00	26,66	22,79	6,87	11	0,1
7251	D	225-250	29,20	23,62	19,38	3,49	32	0,1
<b>Quipapá</b>								
7999	A <sub>P</sub>	0-20	29	11,53	9,90	3,16	18	0,2
8000	B <sub>1</sub>	20-60	50	19,21	18,07	6,42	11	0,1
8001	B <sub>2</sub>	60-130	41	20,54	18,41	6,06	18	0,1
8002	B <sub>31</sub>	130-250	34	18,15	16,23	6,56	17	0,1
8003	B <sub>32</sub>	250-370	29	16,89	15,72	4,76	25	0,1
8004	C	370-430	9	10,09	9,13	18,20	14	0,1

de Pedologia e Fertilidade do Solo (DPEA, Min. Agricultura). Posteriormente, os solos envolvidos foram recoletados por um dos autores, segundo técnicas adequadas ao trabalho com elementos menores, a fim de eliminar totalmente qualquer possibilidade de contaminação.

No Quadro 1 estão dados os resultados obtidos para o cobalto total e o solúvel em ácido acético, para alguns solos escolhidos. No mesmo quadro, se encontram os teores de argila, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para os quais se encontrou uma correlação com o cobalto total no solo (Fig. 1, 2 e 3).

**Geoquímica do cobalto.** Pela análise dos dados do Quadro 1, verifica-se que o teor de cobalto total encontrado nos solos é surpreendentemente alto (7 a 35 ppm para a maioria dos solos estudados). Os autores, baseados na associação desse elemento com o manganês nas rochas sedimentares (Horowitz & Dantas 1966), esperavam encontrar uma proporção muito menor de cobalto nos solos envolvidos. O cobalto total na camada superficial dos solos dos 11 perfis em questão, varia de 0,7 a 35 ppm. O teor de cobalto total, para a maior parte desses solos, é

mesmo maior do que o da maioria dos solos da Europa e América do Norte. Como termo de comparação, estão dados no Quadro 2 os teores médios para alguns países, segundo análises citadas por Vinogradov (1959).

Na realidade, apenas um perfil (Amostra n.º 6964-6968) da região da faixa costeira, apresenta baixos teores de cobalto (Fig. 4). Nos 10 perfis restantes, o conteúdo de cobalto varia de 7-35 ppm.

QUADRO 2. Cobalto em solos de diferentes países (ppm)

Solos	Limites de variação
U.S.A.	0,1-5
França	0,3-12
Grã Bretanha	0,8-200
Holanda	0,6-15
Suécia	0,6-6
U.R.S.S.	0,1-15
Austrália	0,0-6
Nova Zelândia	0,1-85
Hawai	5,0-150

Esses solos se parecem muito, com respeito ao conteúdo de cobalto total, com os solos de Punjab, Índia (Randhawa & Kanwar 1964).

Com exceção dos solos da região do Município do Cabo, que são reconhecidamente derivados de rochas alcalinas, todos os demais solos são descritos como sendo derivados de rochas ácidas. Mesmo os solos da região de Timbaúba (Unidade Timbaúba), têm sido considerados como provenientes de rochas ácidas (gnaisse). No entanto, sabe-se que os solos provenientes de rochas ácidas têm geralmente baixos teores de cobalto. Mitchell (1964) dá os seguintes dados em ppm para os solos superficiais derivados de diferentes rochas: Olivina-gabro 40; andesita 8; granito <2; gnaisse granítico 10; quartzo micaxisto 25; folhelho 20; arenito <3; quartzito 20.

Pela análise dos dados do Quadro 1, resulta evidente que o cobalto dos solos estudados está contido na rede cristalina dos minerais da argila, nos minerais primários, e/ou fortemente adsorvidos na argila, uma vez que o cobalto solúvel em ácido acético 0,5 N é consistentemente baixo, mesmo para os solos ricos em cobalto total.

Os teores relativamente elevados de cobalto, da grande maioria dos solos objeto deste estudo, podem talvez ser explicados pelo conteúdo de cobalto das biotitas e/ou minerais titaníferos existentes no solo. A fim de esclarecer esse ponto, determinações de manganês e titânio total estão sendo levadas a efeito neste laboratório, para verificar se existe uma estreita correlação entre o cobalto e os elementos citados.

Com o fito de estudar a distribuição do cobalto no perfil do solo, foi tentado relacionar o conteúdo de cobalto com os fatores que influem na geoquímica dos elementos raros no solo. Para isso foram feitos gráficos da repartição de cobalto no perfil, nos quais, em ordenadas foram tomadas as profundidades e em abscissas as variações dos valores relativos experimentais do cobalto e dos constituintes do solo. Dessa maneira, não se conseguiu encontrar, para os solos estudados, correlação com os teores de matéria orgânica total e o pH. De uma maneira geral, no entanto, a concentração de cobalto total varia no interior do perfil no mesmo sentido das concentrações de argila,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Fig. 1, 2 e 3). Essa é uma tendência completamente geral e leva o cobalto a se concentrar no horizonte B do solo, uma vez que este é o horizonte de máxima iluviação.

**Cobalto disponível.** Se os limites dados por Walsh *et al.* (1956) e citados acima, forem considerados válidos para se prever deficiência ou não de cobalto, o que é aceito por um número de autores, todos os solos estudados, com exceção dos solos do Muni-

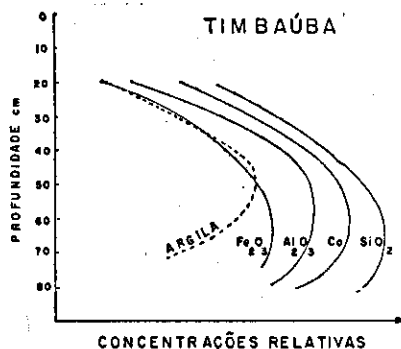


FIG. 1. Distribuição do cobalto total no Perfil 7042 a 7045 (Timbaúba) em relação a argila,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

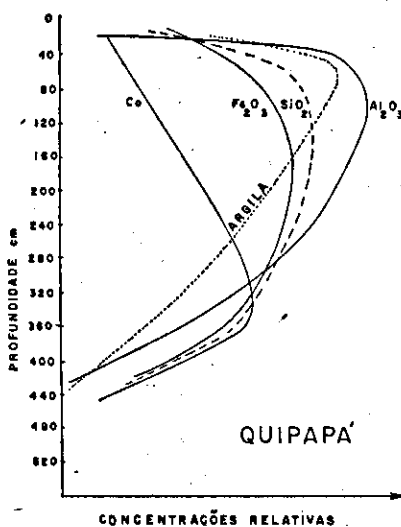


FIG. 2. Distribuição do cobalto total no Perfil 7999 a 8004 (Quipapa) em relação a argila,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

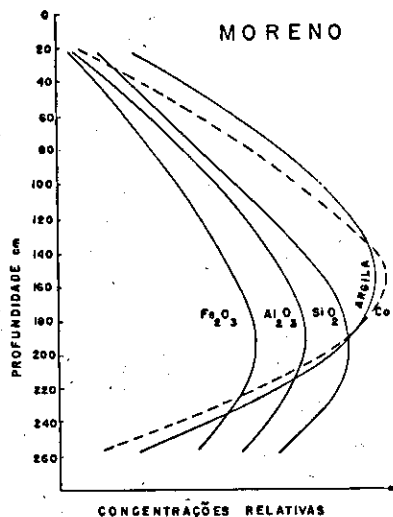


FIG. 3. Distribuição do cobalto total no Perfil 7073 a 7079 (Moreno) em relação a argila,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

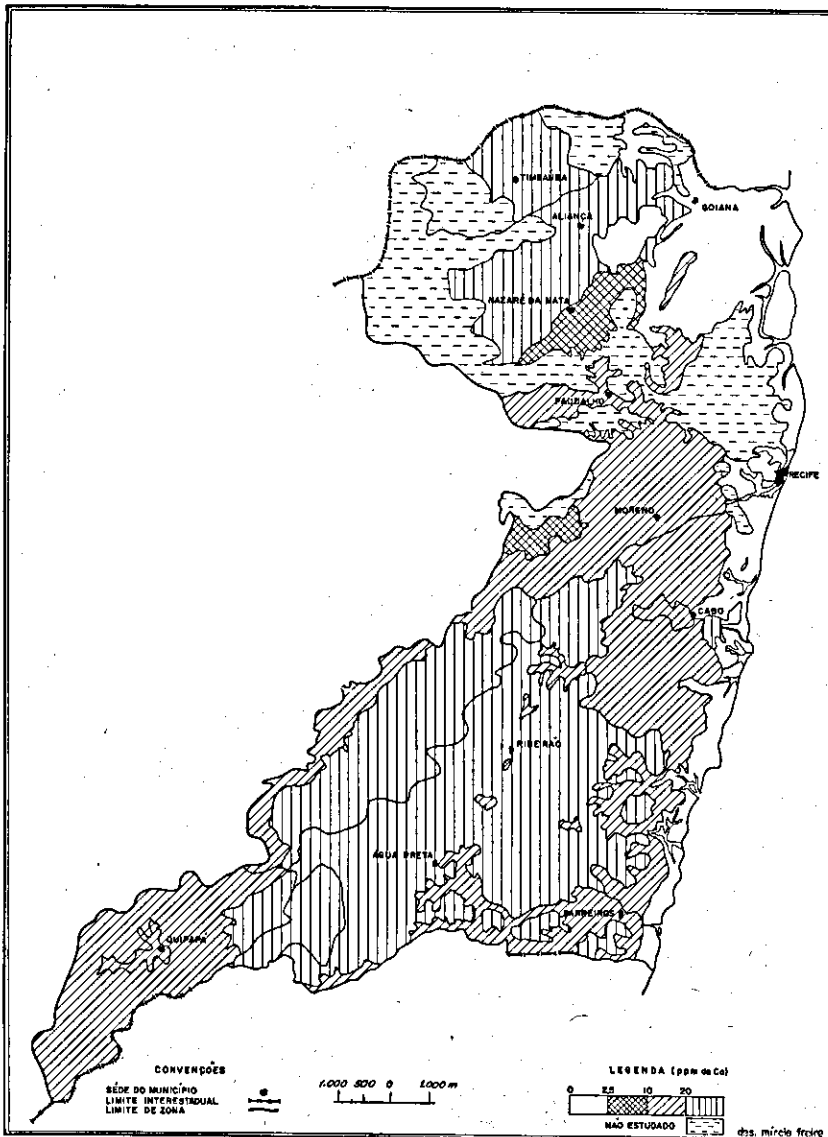


FIG. 4. Distribuição aproximada do cobalto total no horizonte superficial dos solos da Zona Litoral-Mata de Pernambuco.

cípio de Goiana (Amostra n.º 6964-6968), podem ser considerados como satisfatórios com respeito ao conteúdo de cobalto, e portanto, como saudáveis para os rebanhos. Por outro lado, apenas os solos costeiros de Pernambuco, podem ser considerados como muito deficientes nesse elemento (Fig. 4).

Segundo Mitchell (1964), a quantidade de cobalto que pode ser extraída dos solos aráveis da Escócia pelo ácido acético 2,5%, varia de  $< 0,05$  ppm para solos arenosos muito deficientes, para  $> 1$  ppm em

muitos solos derivados de rochas ígneas básicas. O nível abaixo do qual as pastagens contêm Co insuficiente para manter rebanhos saudáveis se situa a cerca de 0,25 ppm, em solos minerais moderadamente ácidos (pH 5 a 6).

No entanto, outros fatores, tais como o conteúdo de matéria orgânica, devem ser considerados na interpretação dos resultados analíticos.

Segundo Vaneslow (1966), concorda-se geralmente que, para as ovelhas, uma pastagem contendo ape-

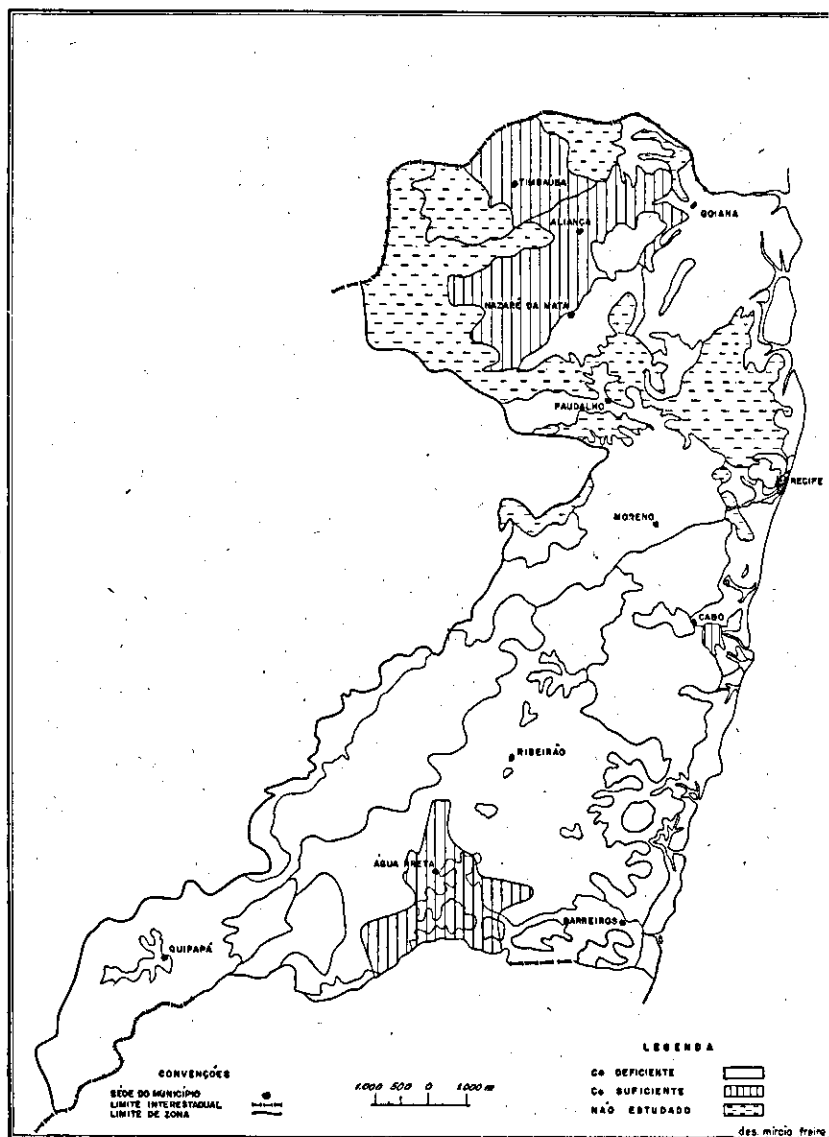


FIG. 5. Primeira tentativa para demarcação aproximada de áreas da Zona Litoral-Mata de Pernambuco, provavelmente deficiente em cobalto.

nas 0,03 a 0,07 ppm de cobalto na matéria seca pode ser considerada deficiente, sendo que a necessidade do gado é algo menor. Se se aplica a relação acima citada (0,34), entre o teor de cobalto solúvel em ácido acético e o conteúdo nas pastagens (matéria seca), isto dá como sendo de 0,09 a 0,21 o conteúdo de cobalto solúvel no solo, responsável por pastagens deficientes. Esses dados concordam muito bem com os acima descritos.

No caso dos solos estudados, que são todos eles solos minerais relativamente pobres em matéria orgânica e moderadamente ácidos, o teor de cobalto solúvel em ácido acético 0,5 N se situa entre < 0,1 e 0,5 ppm. Se agora se considera, como o fazem aparentemente a maioria dos autores modernos, o cobalto solúvel em ácido acético, como dando uma indicação mais digna de confiança do que o cobalto total, o que parece lógico, a situação quanto à deficiência de co-



balto em solos da Zona Litoral-Mata de Pernambuco, apresenta-se alterada. Apenas quatro regiões contêm um teor de cobalto acima do nível mínimo considerado como saudável ( $>0,25$  ppm). Esses perfis compreendem a maioria dos solos da região onde se situam os Municípios do Cabo, Água-Preta, Timbaúba e Aliança (Fig. 5).

Os restantes solos, cujos níveis de cobalto solúvel se situam entre  $<0,1$  e  $0,2$  ppm, podem ser considerados deficientes.

### AGRADECIMENTOS

Os autores desejam aqui expressar os seus agradecimentos aos laboratoristas Moacir Marinho da Silva, José Soares de Lima, aos desenhistas Ivon Macêdo Cavalcanti e Mircio Fernando Freire pela ajuda prestada, e à secretária do Serviço de Engenharia e Tecnologia Rurais, Glaura de Souto Lima, pelo trabalho de datilografia.

### REFERÊNCIAS

- Banerjee, D. K., Bray, R. H. & Melstread, S. W. 1963. Some aspects of the chemistry of cobalt in soils. *Soil Sci.* 75: 421-431.
- Carr, M. H. & Turekin, K. K. 1961. The geochemistry of cobalt. *Geochim. cosmochim. Acta* 23: 9-60.
- Chodan, J. 1962. The manganese copper and cobalt content in soil and hey on the basis of investigations carried out on low peat lands of Warmia, Mazury lakes region. *Roczniki nauk Rolniczych* 75. (Resumo em inglês)
- Clark, L. J. 1958. Cobalt determination in soils and rocks with 2-nitrous-naphthol. *Anal. Chem.* 30: 1153-1156.
- Davison, A. M. M. & Mitchell, R. L. 1940. The determination of cobalt and chromium in soils. *J. Soc. Chem. Ind., London*, 59: 232-233. (Citado por Randhawa & Kanwar 1964)
- Fleet, M. E. 1967. Spectrophotometric method for determining trace amount of boron in rocks and minerals. *Anal. Chem.* 39: 253-255.
- Garcia, F. G. & Gomes, A. M. G. 1964. Geochemistry of cobalt in soils of Western Andaluzia. IV. Cobalt in clays and correlation between cobalt and iron, clay and manganese contents. *An. Edafol. Agrobiol.* 23: 563-572.
- Goldschmidt, V. M. 1958. *Geochemistry*, Oxford U. P., London.
- Hawkes, H. E. & Webb, J. S. 1962. *Geochemistry in mineral exploration*. Harper & Row, New York.
- Hill, A. C., Toth, S. J. & Bear, F. E. 1953. Cobalt status of New Jersey soils and forage plants, and factors affecting the cobalt content of plants. *Soil Sci.* 76: 273-284.
- Holmes, R. S. 1945. Determination of total copper, zinc, cobalt and lead in soils and soil solutions. *Soil Sci.* 59: 77-84.
- Horowitz, A. & Dantas, H. S. 1966. Geoquímica dos elementos menores nos solos de Pernambuco. I. Manganês na Zona da Mata e no Sertão. *Pesq. agropec. bras.* 1: 383-390.
- Keven, G., Hodgson, J. F. T. & Peech M. 1963. Specific sorption of cobalt by soil clays. *Soil Sci.* 95: 392-399.
- Mason, B. 1966. *Principles of geochemistry*. John Wiley & Sons, New York.
- Mitchell, R. L. 1945. Cobalt and nickel in soils and plants. *Soil Sci.* 60: 63-70. (Citado por Oertel 1961)
- Mitchell, R. L. 1964. Trace elements, Cap. 8, p. 320-368. In Bear, F. E. (ed.). *Chemistry of the soil*. Reinhold Publ. Co., New York.
- Mohragnatz, M. & Filipovic, Z. 1961. Further evidence of the influence of soils pH on cobalt content of grasses. *Soil Sci* 92: 127-128.
- Oertel, A. C. 1961. Relation between trace-element concentration in soil and parent material. *J. Soil Sci.* 12: 119-128.
- Patterson, J. B. E., 1937. Cobalt and sheep diseases. *Nature* 140: 363. (Citado por Randhawa & Kanwar 1964)
- Pinta, M. & Ollat, C. 1961. Recherches physico-chimiques des éléments traces dans les sols tropicaux. I. Étude de quelques sols du Dahomey. *Geochim. cosmochim. Acta* 25: 14-23.
- Randhawa, M. S. & Kanwar, J. S. 1964. Zinc, copper cobalt status of Punjab soils. *Soil Sci.* 98: 403-407.
- Rankama, K. & Sahama, T. G. 1954. *Geoquímica*, Aguillar S. A. de Ediciones, Madrid.
- Reddy, K. G. & Mehta, B. V. 1961. Cobalt investigation on Gujarat (India) soils. *Soil Sci.* 92: 274-380.
- Sandell, E. B. 1959. *Colorimetric determination of traces of metals*. Interscience Publ. Inc., New York.
- Shaukat, A. & Evans, H. J. 1960. Cobalt: a micronutrient element for the growth of soybean plants under symbiotic conditions. *Soil Sci.* 90: 205-210.
- Stewart, A. B. 1953. Cobalt deficiency in pastures in Great Britain. *Proc. 6th Int. Grassl. Congr.* 1: 718-719. (Citado por Reddy & Mehta 1961)
- Swaine, D. J. & Mitchell, R. L. 1960. Trace-element distribution in soil profiles. *J. Soil Sci.* 11: 347-368.
- Vaneslow, A. P. 1966. Cobalt, Cap. 10, p. 142-156. In H. D. Chapman (ed.), *Diagnosis criteria for plant and soils*. Div. Agric. Sciences, Univ. California.
- Vinogradov, S. P. 1959. *The geochemistry of rare and dispersed chemical elements in soils*. Consultant Bureau, New York.
- Walsh, T., Fleming, G. A., Kavanagh, T. J. & Ryan, P. 1956. The cobalt status of Irish soils and pastures in relation to pining in sheep and cattle. *Eire J. Dept Agr.* 52: 56-116. (Citado por Randhawa & Kanwar 1964)
- Wright, J. R. & Lawton, K. 1954. Cobalt investigation on some Nova Scotia soils. *Soil Sci.* 77: 95-105.
- Zagorka, F., Branislava, S. & Zivka, D. 1961. Distribution of Cu, Pb, Zn, Ni and Co in soil in relation to soil pH changes. *Soil Sci.* 91:147-150.

## THE GEOCHEMISTRY OF MINOR ELEMENTS IN PERNAMBUCO SOILS. II. COBALT IN THE "ZONA LITORAL-MATA"

### Abstract

Eleven soil profiles of the region known as "The Zona Litoral-Mata" of the State of Pernambuco were studied. These profiles represent the major soil types of the region involved (coastal region).

In these soils, the total and soluble (acetic acid 2.5 per cent) cobalt was spectrophotometrically analysed in order to obtain data on the geochemistry of cobalt in these soils and its availability for the growth of forage on which healthy animals depend.

The total cobalt content for most of the soils studied is surprisingly high (7-35 ppm) when compared with reports from other countries. Cobalt is even apparently concentrated in the soil with relation to the parent rock material. The high content of cobalt in these soils is probably derived from the titanium minerals, and/or biotites contained in the parent material. The cobalt shows a general trend

to concentrate in the B horizon, as would be expected from the fact that it has been found that the content of this element is correlated in general in the soils studied, with the content of clay,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . (Fig. 1, 2 and 3)

In order to predict cobalt deficiency tentatively for local animals, the results of total and acetic acid (2,5 per cent) soluble cobalt determination, were compared with the minimum content given by most workers in this field. Only one soil typical of the Goiânia region (N.º 6964-6968), has a total cobalt content below the level reported for a soil to be considered deficient (Fig. 4). When the amount of Co extracted from the soil by 2,5 per cent acetic acid is considered, however -- an index which apparently is considered by most modern authors as more reliable -- the situation is substantially altered, as far as cobalt deficiency in the soils of the Pernambuco "Zona Litoral-Mata" is concerned. Only four localities have a soluble cobalt content above the level commonly reported in soils carrying healthy stock. These soils comprise most of the soils from Cabo, Água Preta, Timbaúba and Aliança countries (Fig. 5). For the other soils studied, with a soluble cobalt content in the range of  $< 0.1$  and  $0.2$  ppm., cobalt deficiencies may be predicted. The areas in which Co deficiency might be expected are shown in Fig. 5.