

SOLOS DE TRÊS ÁREAS DE RESTINGA. II. DINÂMICA DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, FERRO E ALUMÍNIO¹

JOÃO BOSCO VASCONCELLOS GOMES², MAURO RESENDE, SÉRVULO BATISTA DE REZENDE³
e EDUARDO DE SÁ MENDONÇA⁴

RESUMO - Substâncias húmicas foram fracionadas e feitas extrações de Fe e Al com ditionito (Fe_d e Al_d), oxalato (Fe_o e Al_o) e pirofosfato de sódio (Fe_p e Al_p) com o intuito de estudar os aspectos de formação de solos de três áreas de restinga no litoral norte fluminense sob diferentes coberturas vegetais. No ambiente de forte hidromorfismo da Lagoa do Robalo, ácidos húmicos (AH) preponderaram sobre a fração ácidos fúlvicos (AF). Nas áreas do Canto de Santo Antônio e de Campos Novos, a relação AH/AF decresceu em profundidade. Os valores de Fe foram extremamente baixos nas amostras dos perfis da Lagoa do Robalo. Nos horizontes B dos perfis de Campos Novos, os valores de Fe extraído variaram entre 0,74 e 1,13 g/kg e confirmam a morfologia desses perfis, com horizontes iluviais avermelhados. A podzolização dos perfis pode ser observada de forma mais clara pela tendência de os horizontes iluviais de cada perfil acumularem mais Al extraível pelo pirofosfato do que os demais horizontes de cada perfil. Na Lagoa do Robalo o processo de podzolização foi atribuído a compostos orgânicos migrantes. As baixas relações carbono orgânico/(Fe_p+Al_p) denotam uma sobra de íons metálicos nos horizontes iluviais dos perfis do Canto de Santo Antônio. Em Campos Novos o perfil de Podzol com horizonte Bsh sob pasto está drasticamente despodzolizado, mas ainda mantém seu caráter iluvial para complexos organometálicos.

Termos para indexação: processo de podzolização, complexos organometálicos, despodzolização.

SOIL PROFILES FROM THREE COASTAL PLAIN REGIONS. II: DYNAMICS OF HUMIC SUBSTANCES, IRON AND ALUMINUM

ABSTRACT - Humic substances were characterised and Fe and Al were determined after extraction with dithionite (Fe_d e Al_d), oxalate (Fe_o e Al_o) e sodium pyrophosphate (Fe_p e Al_p) for soil genesis studies from three Coastal Plain regions with different vegetation cover, in the northern Rio de Janeiro State. Lagoa do Robalo region with strong hydromorphism showed higher amounts of humic acid (HA) than fulvic acid (FA). Canto do Santo Antônio and Campos Novos regions showed decreasing HA/FA ratio with increasing soil depth. Iron concentration was very low in soil samples of the Lagoa do Robalo profile. B horizons from profiles of the Campos Novos region showed the highest levels of Fe_p (0.74 to 1.13 g/kg) thus confirming their morphology with red illuvial horizon. Podzolization of the profiles was more clearly observed through the trend of illuvial horizons in accumulating more pyrophosphate extractable Al than the others horizons in the same profile. Probably, the podzolization process at Lagoa do Robalo was due to migrating organic compounds. Low organic carbon/(Fe_p+Al_p) ratio denotes a surplus of metal ions in illuvial horizons of the profiles of Canto de Santo Antônio region. At Campos Novos, Podzol profile with Bsh horizon under grassland pasture was drastically depodzolized, but it still keeps its illuvial character for organic metallic complexes.

Index terms: podzolization process, organic metallic complexes, despodzolization.

¹ Aceito para publicação em 7 de abril de 1998.

Extraído da dissertação de Mestrado apresentada pelo primeiro autor à Universidade Federal de (UFV), Viçosa (MG).

² Eng Agr., M.Sc., Embrapa-Centro Nacional de Pesquisa de Solos (CNPS), Rua Jardim Botânico, 1024, CEP 22460-000 Rio de Janeiro, RJ. E-mail: bosco@cnps.embrapa.br

³ Eng. Agr., Ph.D., Prof. aposentado, Dep. de Solos, UFV, CEP 36571-000 Viçosa, MG.

INTRODUÇÃO

Diferentes processos têm sido sugeridos (De Conninck, 1980) para explicar a imobilização dos compostos organometálicos nos horizontes B iluviais: (a) pelo contato com quantidades su-plementares de cátions (ampliação da relação metal/carbono orgânico); (b) mudança de pH ou aumento da concentração iônica; e (c) pela dessecação, provocando um incremento na concentração iônica. Em (a) ocorre neutralização de carga e polimerização; em (b) e (c) ligações de Van der Waals e pontes de hidrogênio. Em todos os casos o efeito, apesar de diferenciado, ajuda na floculação por compressão da dupla camada, que provoca a expulsão de água de vazios de dentro das partículas largas (complexos orgânicos) e aproximação delas, favorecendo o processo de imobilização.

A fonte de cátions que entram no sistema para ampliação da relação metal/carbono orgânico pode ser oriunda do intemperismo dos minerais silicatados ao longo do perfil ou da brisa marinha nas regiões com certa proximidade da costa (como dos ambientes de restinga). A concentração iônica diferenciada do horizonte iluvial em relação aos horizontes mais superficiais pode ser consequência da conjugação de vários efeitos: a influência de flutuações do lençol freático, a absorção de água pelas raízes das plantas, e a presença de maior quantidade de minerais intemperizáveis do que nos horizontes acima.

Com a descoberta da imogolita e/ou materiais alofânicos em Podzóis de clima temperado, postulou-se que soluções inorgânicas de ferro, alumínio e silício são suficientemente estáveis para migrarem no perfil do solo, independentemente da matéria orgânica, e desempenharem um importante papel no processo de podzolização de certos Podzóis (Malcolm & McCracken, 1968; Anderson et al., 1982; Farmer, 1982; Childs et al., 1983; Farmer et al., 1983a; Farmer, 1984). O exposto foi questionado por Buurman & Van Reeuwijk (1984), ao afirmarem que a presença de imogolita e outros aluminossilicatos pobremente cristalizados nos horizontes B inferiores de Podzóis deve-se à neo-formação, a partir do silício que percolou na solução do solo e às espécies de alumínio liberadas a partir dos complexos orgânicos pela atividade de microrganismos.

Em Podzóis com material de origem quartzoso, como os das planícies sedimentares arenosas da costa brasileira, Little (1986) e Malcolm & McCracken (1968) consideraram que o transporte de ferro e alumínio a partir do horizonte A se deu via matéria orgânica, excluindo ou colocando em plano secundário a translocação de materiais tipo imogolita/alofana.

Os Podzóis Hidromórficos com horizonte Bh são descritos como dependentes de um lençol freático permanente aliado ao material de origem empobrecido em minerais intemperizáveis, ou seja, ricos em quartzo (Duchaufor, 1982). Além disso, tais solos apresentariam grandes entradas de material orgânico a partir do topo, seriam muito ácidos, praticamente isentos de ferro, o alumínio seria o principal cátion associado aos materiais húmicos migrantes e boa parte da matéria orgânica sairia do sistema por alguma rota, principalmente pelas águas de drenagem escurecidas (Holzhey et al., 1975; Skjemstad et al., 1992a, 1992b).

Andriess (1968/69) estudando Podzóis Húmicos em terras baixas de Sarawak (região leste da Malásia) encontrou, para aqueles desenvolvidos a partir de depósitos marinhos arenosos, os seguintes aspectos: por vezes o horizonte Bh era achado a grandes profundidades, bem acima da parte do perfil saturada com água do lençol freático na época mais úmida do ano; eram extremamente pobres em nutrientes, induzindo a formação de uma serrapilheira com baixo conteúdo em bases e alta relação C/N (material de baixa velocidade de decomposição). O material quimicamente inerte e poroso foi primordial no processo de formação desses solos, permitindo o fluxo de água rica em húmus coloidal pelo perfil. O húmus coloidal foi precipitado a uma determinada profundidade, essencialmente em função da secagem do perfil via alteração do nível da água do lençol freático; a oxidação da serrapilheira superficial, a qual inviabilizaria a formação de Podzóis nesses ambientes, foi retardada pelo excesso de umidade presente em boa parte do ano e pelas condições estéreis de uma matéria orgânica ácida.

A maior porção da matéria orgânica dos solos e das águas consiste de substâncias húmicas, que são substâncias orgânicas quimicamente complexas, amorfas, escuras, hidrofílicas, ácidas e parcialmente aromáticas (Schnitzer, 1982). Baseado na sua solubilidade em meios alcalino e ácido, as substâncias húmicas podem ser divididas em ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina. A fração ácidos húmicos é solúvel em meio alcalino diluído, porém é precipitada por acidificação do meio alcalino. A fração ácidos fúlvicos é solúvel em meio alcalino diluído e permanece solúvel quando o extrato alcalino é acidificado. Humina não é solúvel em meio alcalino diluído e ácido (Mokma & Buurman, 1982).

Quimicamente as três frações são similares, mas diferem entre si em peso molecular, características analíticas e conteúdo de grupos funcionais. Os ácidos fúlvicos têm menor peso molecular, porém maior conteúdo de grupos funcionais contendo oxigênio (CO_2H , OH , $\text{C}=\text{O}$) por unidade de peso do que as outras duas frações húmicas (Schnitzer, 1982).

O método do ditionito/citrato/bicarbonato de sódio é efetivo para extrair o ferro cristalino (óxidos), o amorfo e o organicamente ligado nos materiais de solos (Mehra & Jackson, 1960; McKeague & Day, 1966). Ditionito/citrato/ bicarbonato de sódio também extrai significantes quantidades de alumínio de complexos orgânicos e óxidos não cristalinos (alofana-imogolita) (Farmer et al., 1983a). O oxalato de amônia/ácido oxálico tem sido muito usado para extrair a maior parte do Fe e do Al de materiais amorfos, mas não muito de óxidos cristalinos (McKeague & Day, 1966; Farmer et al., 1983a). O pirofosfato de sódio alcalino, além de ácidos fúlvicos e ácidos húmicos, extrai dos solos Fe e Al complexados por húmus (McKeague, 1967; Farmer et al., 1983a). Como o Al extraído pelo pirofosfato por vezes é maior que o extraído pelo oxalato, Skjemstad et al. (1992a) sugeriram que o oxalato não é apto para extrair o Al de complexos orgânicos insolúveis em meio ácido. Os mesmos autores também sugeriram que o pirofosfato pode peptizar considerável quantidade de Fe inorgânico pobremente cristalizado.

Os valores de Fe e de Al (ditionito, oxalato e pirofosfato) são usados para definir horizonte espódico ou B Podzol nos sistemas taxonômicos de solos de vários países (Mokma & Buurman, 1982); no mapa de solos do mundo (FAO, 1989); e na Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 1994). No Brasil, valores das diferentes extrações de Fe e Al não são considerados na definição de horizonte espódico (Embrapa, 1988).

Considerando que os perfis de solo desenvolvidos sob restingas apresentam predominantemente o desenvolvimento de um horizonte subsuperficial de acumulação de complexos organometálicos, que caracteriza o processo de podzolização; que podem diferir entre si na profundidade de desenvolvimento, bem como em aspectos de morfologia, composição, consistência, porosidade e grau de desenvolvimento; este trabalho objetiva estudar os aspectos de formação de solos de três áreas de restinga no litoral norte fluminense (RJ) sob diferentes coberturas vegetais. Para isso foi fracionado o carbono orgânico (CO), feitas diferentes extrações de ferro (Fe) e alumínio (Al) e também extraído o carbono orgânico solúvel (COS).

MATERIAL E MÉTODOS

A seleção e a localização das áreas de restinga, a coleta e o preparo das amostras, os códigos dos perfis representativos e outros aspectos dos materiais e métodos utilizados estão descritos em Gomes et al. (1998). As três áreas de Restinga estudadas foram Lagoa do Robalo (LGR), Campo de Santo Antônio (CSA) e Campos Novos (CNO).

As substâncias húmicas foram separadas, de acordo com a solubilidade em meios alcalino e ácido, em ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina, conforme adaptação de método de Schnitzer (1982). Na lavagem alcalina foi utilizada uma mistura de NaOH 0,1 M e $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,1 M, quando a fração humina era isolada. A acidificação do extrato alcalino com HCl 2 N, levando esse extrato para pH próximo de 2, viabilizava a separação das frações ácidos fúlvicos e ácidos húmicos. As lavagens alcalinas ou ácidas foram complementadas por centrifugações, que permitiam a retirada dos sobrenadantes livres da parte precipitada. O conteúdo de carbono orgânico dos diferentes extratos foi determinado segundo Embrapa (1979).

Para extração de Fe e Al, as amostras foram destorroadas e peneiradas em peneiras 100 Mesh. A determinação foi por absorção atômica após os seguintes processos de extração: pelo ditionito/citrato/bicarbonato de sódio (Mehra & Jackson, 1960; Jackson, 1974; Embrapa, 1979); pelo oxalato ácido de amônia; e pelo pirofosfato de sódio, estes adaptados de Wang (1978).

Foram calculadas as relações entre: porcentagens de ácidos húmicos e de ácidos fúlvicos (AH/AF); a soma das porcentagens de ácidos húmicos e de ácidos fúlvicos e o carbono orgânico [(AH+AF)/CO]; porcentagens de Al extraído pelo pirofosfato e do Al extraído pelo ditionito (Al_p/Al_d); porcentagens de Al extraído pelo pirofosfato e do Al extraído pelo oxalato (Al_p/Al_o); porcentagens de Fe extraído pelo pirofosfato e do Fe extraído pelo ditionito (Fe_p/Fe_d); porcentagens de Fe extraído pelo pirofosfato e do Fe extraído pelo oxalato (Fe_p/Fe_o) e relação molecular entre o carbono orgânico e a soma de Fe e Al extraídos pelo pirofosfato [$\text{CO}/(\text{Fe}_p+\text{Al}_p)$]. Essas relações foram usadas para indicar a variação dos diferentes analíticos ao longo do perfil e para averiguar a presença de alguns requerimentos em nível dos horizontes iluviais de subsuperfície.

O carbono orgânico solúvel (COS) teve sua extração adaptada de Burford & Bremner (1975), a saber: 10 g de TFSA em tubos de centrifuga com 20 mL de água destilada; agitação por 30 minutos e centrifugação por 25 minutos a

aproximadamente 3.000 rpm. O COS foi determinado no sobrenadante, após filtração, por colorimetria (Bartlett & Ross, 1988).

Na porcentagem de COS do carbono orgânico total (CO) e na relação molecular $[CO/(Fe_p+Al_p)]$, os valores de CO utilizados correspondem aos determinados em Gomes et al. (1998), pelo método de Walkley-Black (Defelipo & Ribeiro, 1981).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O fracionamento do carbono orgânico (CO) (Schnitzer, 1982), em humina (HUM), ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) foi realizado em horizontes superficiais O e A e subsuperficiais B (Tabela 1). A única exceção foi o perfil LGR-MD, área desnuda da mata nativa da LGR, que possui pouca matéria orgânica superficialmente e tem comportamento do horizonte subsuperficial Bh semelhante ao do mesmo horizonte no perfil LGR-MS que lhe faz par. Os valores de CO total referem-se à soma das frações HUM, AH e AF.

TABELA 1. Fracionamento do carbono orgânico nas frações humina, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos das amostras dos horizontes superficiais e subsuperficiais de perfis sob diferentes coberturas vegetais nas três áreas de restinga.

Horizontes	CO ¹ (g/kg)	Composição fracional do CO			Relação AH/AF ²	Relação (AH+AF)/CO ³
		Humina	Ácido húmico	Ácido fúlvico		
Perfil LGR-P - Lagoa do Robalo – Pousio (ex-abacaxi)						
Ap	18,3	0,5786	0,4162	0,0042	99,09	0,42
Bh	4,4	0,0000	0,9984	0,0016	624,00	1,00
Perfil LGR-MS - Lagoa do Robalo - Serrapilheira da mata arbustiva com clareiras						
O3 (TF)	94,0	0,5045	0,4838	0,0117	41,35	0,49
A1	19,5	0,3595	0,5126	0,1279	4,01	0,64
Bh	43,2	0,0037	0,9922	0,0041	242,00	0,99
Perfil CSA-P - Canto do Santo Antônio - Pasto de capim-pernambuco						
Ap1	3,4	0,1553	0,5399	0,3048	1,77	0,84
(B1)	1,7	0,0000	0,3521	0,6479	0,54	1,00
(B2)	2,2	0,0000	0,3214	0,6786	0,47	1,00
Perfil CSA-M - Canto do Santo Antônio - Mata arbóreo/arbustiva						
A1	4,9	0,3402	0,5105	0,1493	3,42	0,66
(B1)	3,4	0,0000	0,5272	0,4728	1,12	1,00
(B2)	4,0	0,0809	0,3830	0,5361	0,71	0,92
Perfil CNO-P - Campos Novos – Pasto de capim-estrela-africana						
Ap	5,9	0,4381	0,4588	0,1031	4,45	0,56
Bsh1	1,8	0,0000	0,6151	0,3849	1,60	1,00
Bsh2	1,8	0,1611	0,1733	0,6656	0,26	0,84
Perfil CNO-M - Campos Novos - Floresta tropical subperenifólia						
A1	5,1	0,6843	0,2194	0,0963	2,28	0,32
Bshx	3,9	0,0860	0,0911	0,8229	0,11	0,91

¹ Carbono orgânico, conforme Embrapa (1979).

² Relação ácidos húmicos/ácidos fúlvicos.

³ Relação (ácido húmicos + ácido fúlvicos)/carbono orgânico.

Para todos os perfis os teores da fração HUM diminuíram em profundidade. A relação (AH+AF)/CO próxima a 1,00 nos horizontes B indica que o material húmico desses horizontes foi translocado. Esses valores são maiores que os encontrados por Ito et al. (1991) para horizontes espódicos, entre 0,44 e 0,90.

Se o comportamento da fração HUM seguiu a mesma tendência em todos os perfis, o mesmo não se pode dizer do comportamento das frações AH e AF. Dois comportamentos distintos se apresentaram: i) no ambiente de forte hidromorfismo da LGR, a fração AH é preponderante à fração AF desde os horizontes superficiais até as amostras dos horizontes Bh; ii) nas áreas CSA e CNO a relação AH/AF decresceu em profundidade, chegando ao valor mínimo no horizonte Bshx do perfil CNO-M.

Podzóis Hidromórficos com horizontes Bh, caracterizados pelo baixo conteúdo de Fe, uniformidade lateral em aparência e composição, desenvolvidos no topo do nível do lençol freático em areias quartzosas de planícies costeiras nos trópicos e subtropicais semelhantes aos da LGR, são distinguidos por Farmer et al.

(1983b) por terem a matéria orgânica do horizonte Bh facilmente extraível em meio alcalino e com mais de 90 % da fração extraída na forma de AH.

Em Podzóis Hidromórficos da planície costeira da Carolina do Norte (EUA), com horizonte Bh espessos, as relações AH/AF variaram entre 0,9 e 8,2, sem uma tendência de decréscimo das relações com o aprofundamento no perfil. Nesses solos os materiais orgânicos, movendo-se com a água que percola, são predominantemente AF que se polimerizariam a AH nas areias dos horizontes Bh (Holzhey et al., 1975).

A queda da relação AH/AF nos perfis do CSA e de CNO não é observada apenas partindo do horizonte A para o horizonte B, mas dos subhorizontes B mais superficiais para os mais profundos. No perfil CNO-M isso não pôde ser observado, pois o fracionamento da matéria orgânica foi realizado em apenas uma profundidade do horizonte B. A fração AH está concentrada na parte superior do horizonte B, enquanto a fração AF domina a fração inferior (De Coninck, 1980; Anderson et al., 1982; Skjemstad et al., 1992b). O decréscimo da relação AH/AF em profundidade nos perfis de Podzóis é o resultado da maior mobilidade e menor polimerização dos AF em relação aos AH, permitindo que os AF estejam presentes em maior proporção nas partes inferiores dos horizontes espódicos. Esse fato está comprovado por Skjemstad et al. (1992a) em Podzóis da costa australiana desenvolvidos em areias silicosas, pela maior proporção de CO solúvel em meio ácido (AF) na parte inferior dos horizontes B, onde a fração AF chega a dominar o total do CO extraído.

Os valores de ferro extraído por ditionito/citrato/bicarbonato de sódio (Fe_d), oxalato (Fe_o) e pirofosfato (Fe_p) foram extremamente baixos nas amostras dos perfis da LGR (Tabela 2), fato similar ao descrito por Holzhey et al. (1975) que não encontraram ferro extraível em Podzóis com horizonte Bh formados em areias silicosas da planície costeira da Carolina do Norte. Em Podzóis Hidromórficos com horizontes Bh, como os da LGR, onde condições redutoras prevalecem, o Fe pode ser perdido como Fe II (Anderson et al., 1982; Farmer et al., 1983a) ou pode estar sendo acumulado em “pans” mais profundos (Malcolm & McCracken, 1968). Dessa forma, se o nível de água do lençol freático flutua dentro do horizonte B por longos períodos, o horizonte B pode conter pouco ou nenhum Fe (Mokma & Buurman, 1982).

Os maiores teores de Fe_d dos perfis estudados são dos horizontes iluviais avermelhados dos perfis da restinga de CNO.

Os valores de Al extraído por ditionito/citrato/bicarbonato de sódio (Al_d), oxalato (Al_o) e pirofosfato (Al_p) apresentaram uma clara tendência de acumular nos horizontes iluviais (horizontes B) em relação aos horizontes E e C, este último quando presente, dentro de cada perfil. Essa tendência foi mais forte nos valores de Al_p e serve para constatar o processo de podzolização dos perfis estudados.

A relação Fe_p/Fe_o (Tabela 3) nos horizontes iluviais dos perfis do CSA e de CNO, com mais Fe que os da LGR, evidencia a dominância de complexos Fe-húmus entre as formas mal cristalizadas de Fe: todas as relações Fe_p/Fe_o são maiores que 1,00. No entanto a baixa relação Fe_p/Fe_d (média de 0,18), principalmente nos horizontes B dos perfis de CNO, indica alguma fração cristalina. Os horizontes B do CSA e de CNO tiveram comportamento próximo aos caracterizados por Higashi et al. (1981): quanto mais Fe_d , mais estreitas as relações Fe_p/Fe_d .

Até certo ponto, aos maiores valores de Fe_d correspondem menores relações Al_p/Al_d . Essa tendência foi prejudicada pelos teores relativamente altos de Al_p dos horizontes (B1) e (B2) do perfil CSA-P, onde o pirofosfato pode ter extraído Al ligado a partículas finas suspensas no extrato centrifugado: dentre todos, os dois horizontes apresentam os maiores teores de argila (Gomes et al., 1998). Essa su-posta fonte de erro para o extrato de pirofosfato está baseada em discussões de Sanborn & Lavkulich (1989). Dessa forma é provável que a centrifugação utilizada, bem como o uso de Superfloc (produto comercial com efeito floculante) não tenham sido suficientes para anular o efeito dispersante do pirofosfato sobre as amostras de solo.

Teores de Al_p maiores que Al_d e Al_o em um mesmo horizonte não são considerados uma surpresa, uma vez que o Al não é afetado por agentes redutores (Mokma & Buurman, 1982). As relações Al_p/Al_o maiores que 1,00 acontecem devido ao oxalato não ser apto para extrair Al de complexos orgânicos insolúveis em meio ácido de certos horizontes (Skjemstad et al., 1992a).

Na LGR, o horizonte Bh do perfil LGR-MS teve um comportamento previsível, com largas relações Al_p/Al_d e Al_p/Al_o , o que sugere um Al intensamente ligado a compostos orgânicos, entretanto isso não ocorreu com o perfil LGR-MD. O horizonte Bh do perfil sob pousio (LGR-P) apresentou a mais baixa relação Al_p/Al_d entre todos os horizontes B (0,08), indicativo do processo de despodzolização que ocorre no perfil de solo da gleba alterada da LGR, o que também é visível em outros atributos do perfil.

TABELA 2. Valores de ferro e alumínio (g/kg) nos extratos de ditionito-citrato-bicarbonato (Fe_d e Al_d), oxalato de amônia (Fe_o e Al_o) e pirofosfato de sódio (Fe_p e Al_p), nas amostras dos perfis de solo das três áreas de restinga.

Horizontes	Fe_d	Fe_o	Fe_p	Al_d	Al_o	Al_p
Perfil LGR-P - Lagoa do Robalo - Pousio (ex-abacaxi)						
Ap	0,40	0,25	0,17	2,75	0,35	0,37
E	0,05	0,02	0,00	2,00	0,03	0,04
Bh	0,09	0,05	0,03	2,38	0,07	0,18
Perfil LGR-MD - Lagoa do Robalo - Faixa desnuda da mata arbustiva com clareiras						
A1	0,08	0,05	0,02	2,13	0,07	0,06
E	0,03	0,02	0,00	2,13	0,02	0,02
Bh	0,04	0,20	0,01	5,88	5,48	2,55
Perfil LGR-MS - Lagoa do Robalo - Serrapilheira da mata arbustiva com clareiras						
A1	0,12	0,10	0,02	2,38	0,84	0,08
E	0,01	0,02	0,00	2,00	0,09	0,02
Bh	0,08	0,13	0,04	3,00	3,74	4,44
Perfil CSA-P - Canto do Santo Antônio - Pasto de capim-pernambuco						
Ap1	0,68	0,30	0,18	3,50	0,86	2,74
Ap2	0,74	0,26	0,18	3,25	0,51	0,42
(E)	0,26	0,13	0,09	3,25	0,90	3,12
(B1)	0,39	0,11	0,19	4,38	2,40	9,26
(B2)	0,73	0,07	0,43	5,88	3,52	32,99
C	0,16	0,04	0,08	3,25	1,19	2,55
Perfil CSA-M - Canto do Santo Antônio - Mata arbóreo/arbustiva						
A1	0,12	0,08	0,05	2,25	0,02	0,36
A1/(E)	0,09	0,08	0,05	2,13	0,01	0,34
(E)	0,01	0,05	0,01	2,13	0,37	0,34
(B1)	0,09	0,04	0,07	3,50	1,34	3,21
(B2)	0,28	0,11	0,15	5,13	2,77	4,72
C	0,16	0,16	0,10	3,13	2,31	0,98
Perfil CNO-P - Campos Novos - Pasto de capim-estrela-africana						
Ap	0,31	0,08	0,13	2,13	0,07	0,20
E	0,04	0,02	0,01	2,00	0,05	0,10
EBsh1	0,11	0,03	0,02	2,25	0,07	0,17
Bsh1	0,93	0,05	0,14	3,63	0,77	1,20
Bsh2	1,13	0,11	0,25	3,13	1,10	0,70
C1	0,68	0,41	0,24	2,25	0,66	0,32
C2	0,42	0,17	0,08	2,00	0,13	0,05
Perfil CNO-M - Campos Novos - Floresta tropical subcaducifólia						
A1	0,44	0,13	0,19	2,13	0,22	0,46
E	0,00	0,03	0,00	2,00	0,06	0,09
EBshx	0,08	0,22	0,04	2,25	0,73	0,64
Bshx	0,74	0,10	0,13	5,00	2,66	3,40

Afora o discutido, Shoji & Fugiwara (1984) relacionaram a formação de complexos Al-húmus e Fe-húmus a faixas de pH em H_2O ideais. Os perfis LGR-MS, CSA-P e CSA-M apresentam largas relações Al_p/Al_d nos seus horizontes B iluviais, indicando que o Al está total ou largamente complexado com húmus e apresentaram valores de pH em H_2O entre 4,18 e 4,99. Shoji et al. (1982) explanaram que íons de Al^{3+} são a espécie de Al predominante em pH em H_2O abaixo de 4,9 e formam complexos estáveis com a matéria orgânica do solo. Dessa forma as relações Al_p/Al_d são mais largas em subsolos tendo pH em H_2O menor do que aproximadamente 5,0. Nos perfis de CNO, nos quais o pH em H_2O dos horizontes iluviais variou de 5,38 a 6,45, a relação Al_p/Al_d variou de 0,68 a 0,22.

Quanto à formação de Fe-húmus, esta ficaria mais intensa em valores de pH em H_2O menores que 4,0, em que o Fe^{3+} seria a espécie de Fe dominante (Shoji & Fugiwara, 1984), podendo-se supor que o Fe, em parte

complexado por húmus, apresenta menor afinidade por este do que as espécies de Al, no intervalo de pH abrangido pelos solos estudados. Skjemstad et al. (1992a, 1992b) acharam pouca evidência para significativas interações Fe-húmus numa cronossucessão de Podzóis desenvolvidos em areias silicosas ácidas na Austrália, ficando o Al como o principal cátion associado a materiais húmicos naqueles solos.

TABELA 3. Relações Al_p/Al_d ; Al_p/Al_o ; Fe_p/Fe_d ; Fe_p/Fe_o e relação molecular $CO/(Fe_p+Al_p)$ nas amostras dos perfis de solo das três áreas de restinga.

Horizontes	Al_p/Al_d	Al_p/Al_o	Fe_p/Fe_d	Fe_p/Fe_o	$CO^1/(Fe_p+Al_p)$
Perfil LGR-P - Lagoa do Robalo - Pousio (ex-abacaxi)					
Ap	0,13	1,06	0,43	0,68	137,62
E	0,02	1,33	0,00	0,00	101,09
Bh	0,08	2,57	0,33	0,60	31,18
Perfil LGR-MD - Lagoa do Robalo - Faixa desnuda da mata arbustiva com clareiras					
A1	0,03	0,86	0,25	0,40	212,83
E	0,01	1,00	0,00	0,00	213,41
Bh	0,43	0,47	0,25	0,05	61,02
Perfil LGR-MS - Lagoa do Robalo - Serrapilheira da mata arbustiva com clareiras					
A1	0,03	0,10	0,17	0,20	288,12
E	0,01	0,22	0,00	0,00	157,25
Bh	1,48	1,19	0,50	0,31	24,53
Perfil CSA-P - Canto do Santo Antônio - Pasto de capim-pernambuco					
Ap1	0,78	3,19	0,26	0,60	5,64
Ap2	0,13	0,82	0,24	0,69	13,74
(E)	0,96	3,47	0,35	0,69	1,49
(B1)	2,11	3,86	0,49	1,73	0,74
(B2)	5,61	9,37	0,59	6,14	0,21
C	0,78	2,14	0,50	2,00	1,21
Perfil CSA-M - Canto do Santo Antônio - Mata arbóreo/arbustiva					
A1	0,16	18,00	0,42	0,63	38,01
A1/(E)	0,16	34,00	0,56	0,63	14,19
(E)	0,16	0,92	1,00	0,20	7,17
(B1)	0,92	2,40	0,78	1,75	3,05
(B2)	0,92	1,70	0,54	1,36	2,30
C	0,31	0,42	0,63	0,63	4,15
Perfil CNO-P - Campos Novos - Pasto de capim-estrela-africana					
Ap	0,09	2,86	0,42	1,63	75,22
E	0,05	2,00	0,25	0,50	12,86
EBsh1	0,08	2,43	0,18	0,67	7,50
Bsh1	0,33	1,56	0,15	2,80	5,32
Bsh2	0,22	0,64	0,22	2,27	6,84
C1	0,14	0,48	0,35	0,59	6,18
C2	0,03	0,38	0,19	0,47	17,74
Perfil CNO-M - Campos Novos - Floresta tropical subcaducifolia					
A1	0,22	2,09	0,43	1,46	80,20
E	0,05	1,50	Nihil	0,00	29,95
EBsh	0,28	0,88	0,50	0,18	11,92
Bshx	0,68	1,28	0,18	1,30	5,38

¹ Carbono orgânico, conforme Defelipo & Ribeiro (1981).

Em CNO, o horizonte Bsh1 do perfil CNO-P e Bshx do perfil CNO-M apresentaram relações Al_p/Al_o maiores que 1,0 e relação Al_p/Al_d menores que 1,0, sugerindo que parte do Al é complexado por húmus e parte são formas cristalinas (óxidos de Al) nessas amostras. O horizonte Bsh2 do perfil CNO-P, além da relativamente baixa relação Al_p/Al_d (0,22), apresentou uma relação Al_p/Al_o de 0,64, que aliada ao seu pH em H_2O de 6,36 pode estar indicando a existência de formas amorfas de Al ligado à sílica no horizonte, mesmo que em proporções menores, e mesmo que como consequência da alteração da cobertura vegetal nativa que favoreceu uma despodzolização do perfil. Ou seja, em vez de um processo de translocação do complexo Al-

Si, como apontado por Anderson et al. (1982) e por Farmer (1982) para Podzóis desenvolvidos em materiais de origem ricos em Al, houve aqui uma alteração do material in loco, a partir das mudanças químicas que se processaram por meio da retirada da cobertura vegetal nativa.

A partir dos teores de CO e dos teores de Fe e Al no extrato do pirofosfato de sódio, foi calculada a relação molecular $CO/(Fe_p+Al_p)$ das amostras dos perfis estudados.

A relação $CO/(Fe_p+Al_p)$ foi bem mais elevada nos horizontes da LGR que nos horizontes dos perfis do CSA e de CNO.

Alguns aspectos podem estar contribuindo para manter os precipitados organometálicos dos horizontes Bh dos perfis da LGR com relações $CO/(Fe_p+Al_p)$ relativamente tão largas. Uma contribuição plausível está na maior facilidade com que o AH é precipitado pelo Al em relação à fração AF (Skjemstad, 1992). Desde que os horizontes Bh dos perfis da LGR apresentaram sua fração orgânica quase que totalmente formada por AH (Tabela 1), a relação $CO/(Fe_p+Al_p)$ pode ser maior nesses horizontes. O fato também ajudaria a explicar a quase total ausência da fração AF nesses mesmos horizontes Bh, que ao necessitarem de relativamente mais Al para se precipitarem, saem do sistema pela água do lençol freático ou vão ser precipitados em horizontes mais profundos do sedimento.

Stevenson (1982) afirmou que além de os AF formarem complexos metálicos mais solúveis do que os AH, em consequência de apresentarem maior acidez e menor peso molecular, outros fatores influenciam a precipitação de orgânicos, quais seriam: a força iônica da solução, o pH, a concentração de CO e o tipo de íon metálico.

Skjemstad (1992) demonstrou que: a maior concentração de CO em solução, para uma mesma relação CO/Al e pH, deixou menor porcentagem de CO em solução após ocorrer a floculação, salientando que a força iônica também variou; e que com o incremento da relação CO/Al o pH de máxima floculação decresceu. Esses dois aspectos estão presentes nos perfis da LGR e podem ser facilmente observados nas águas escuras e ácidas do lençol freático que flutua em nível do horizonte Bh.

Os mais baixos valores da relação $CO/(Fe_p+Al_p)$ foram observados nos horizontes B1 e B2 dos perfis do CSA e variaram entre 0,21 e 3,05. Esses valores sugerem que para os horizontes B dos perfis do CSA estejam sobrando íons metálicos em relação ao teor de CO dos mesmos horizontes. Higashi et al. (1981) evidenciaram que em amostras cuja quantidade de matéria orgânica extraída é relativamente baixa para ligar o total de Fe e Al extraídos, o pirofosfato de sódio estaria extraindo Fe e possivelmente Al de formas não ligadas à matéria orgânica; e que em relações moleculares metal/CO maiores que 0,12, o que equivaleria à relação CO/metálico menores que 8,33 a matéria orgânica não está habilitada a se ligar a íons metálicos. Mokma & Buurman (1982) contestam o valor mínimo em que a matéria orgânica ainda estaria apta a receber íons metálicos e propõem uma relação mínima CO/metálico de 6. Os dois limites são baseados em pressuposições a partir de dados experimentais que procuram delimitar o grau de acidez (grupos COOH) da fração orgânica de horizontes espódicos, nível de reatividade dos radicais COOH e outros. De qualquer forma a baixa relação $CO/(Fe_p+Al_p)$ serve para constatar o baixo grau de podzolização dos perfis do CSA.

Nos horizontes B dos perfis de CNO os valores da relação $CO/(Fe_p+Al_p)$ ficaram entre 5,38 e 6,84, próximos ao limite proposto por Mokma & Buurman (1982). Alguns aspectos químicos desses horizontes B podem estar facilitando um processo de podzolização nesses perfis, baseado na floculação de compostos orgânicos com íons metálicos. Skjemstad (1992) mostrou que em baixas relações CO/Al a máxima floculação ocorreu em pH maior que 5,0, o que está de acordo com os horizontes B dos perfis de CNO. Um outro aspecto é a relativamente maior dominância da fração orgânica dos horizontes B dos perfis de CNO pela fração AF, o que pode alterar o limite da relação $CO/(Fe_p+Al_p)$ para baixo, pelo qual o CO ainda está apto a mobilizar íons metálicos em solução.

Os valores de carbono orgânico solúvel (COS) (Tabela 4) apresentaram correlação positiva ($r = 0,78$; significativo a 1%) com os de CO_{total} .

Burford & Bremner (1975) determinaram o mesmo nível de significância entre CO_{total} e COS ($r = 0,76$), além de correlacionarem o COS com a capacidade de desnitrificação e com o carbono mineralizável, em 17

amostras de solo superficiais. O carbono mineralizável, prontamente decomponível, é estimado pela determinação do CO₂ a partir da incubação de 5 g de solo com 1,5 mL de água a 20°C por sete dias. Os autores admitem que o carbono mineralizável inclui o COS e que assim a matéria orgânica solúvel estimou no mínimo metade da matéria orgânica prontamente decomponível dos solos por eles estudados.

Os valores de COS como porcentagem do CO_{total} são bastante reveladores do efeito das coberturas vegetais nos perfis de cada área de restinga. Fica bem claro que a retirada da cobertura vegetal nativa da LGR e de CNO desestabilizou seus horizontes iluviais, com maior participação do COS no CO_{total} dos horizontes B dos perfis LGR-P e CNO-P em relação aos perfis sob mata nativa de cada área. No CSA a participação do COS no CO_{total} foi levemente superior no perfil sob pastagem (CSA-P) do que no perfil sob mata (CSA-M), mas apenas confirma que nesta área as diferenças entre um perfil e outro são tênues e não necessariamente ligadas à questão da cobertura vegetal.

TABELA 4. Carbono orgânico solúvel nas amostras dos perfis de solo das três áreas de restinga.

Horizontes	Carbono orgânico solúvel	
	(mg/kg)	(% do CO _{total} ¹)
	Perfil LGR-P - Lagoa do Robalo - Pousio (ex-abacaxi)	
Ap	89,57	0,32
E	5,98	0,32
Bh	63,05	2,36
	Perfil LGR-MD - Lagoa do Robalo - Faixa desnuda da mata arbustiva com clareiras	
A1	49,89	0,76
E	12,40	0,67
Bh	93,99	0,14
	Perfil LGR-MS - Lagoa do Robalo - Serrapilheira da mata arbustiva com clareiras	
O3	482,83	0,55
A1	140,39	1,22
E	21,16	0,90
Bh	47,58	0,10
	Perfil CSA-P – Canto do Santo Antônio - Pasto de capim-pernambuco	
Ap1	60,38	0,85
Ap2	36,18	1,16
(E)	24,36	0,15
(B1)	21,83	0,70
(B2)	10,21	0,33
C	9,62	0,70
	Perfil CSA-M - Canto do Santo Antônio - Mata arbóreo/arbustiva	
A1	101,82	1,57
A1/(E)	31,87	1,36
(E)	21,37	1,89
(B1)	22,58	0,52
(B2)	14,79	0,30
C	9,62	0,52
	Perfil CNO-P - Campos Novos - Pasto de capim-estrela-africana	
Ap	68,67	0,78
E	16,88	2,70
EBsh1	19,19	3,06
Bsh1	51,19	1,68
Bsh2	28,26	1,14
C1	10,47	0,85
C2	10,90	1,47
	Perfil CNO-M - Campos Novos - Floresta tropical subcaducifólia	
A1	66,96	0,34
E	19,02	1,54
Ebsh	23,03	0,66
Bshx	66,57	0,80

¹ Carbono orgânico, conforme Defelipo & Ribeiro (1981).

CONCLUSÕES

1. Na LGR o processo de podzolização é localmente atribuído a compostos orgânicos migrantes; o Fe sai do sistema e os complexos Al-orgânicos são depositados no horizonte Bh, mesmo possuindo largas relações C/Al, contando para isso com as flutuações do lençol freático e com a baixa atividade dos AH, que são a

fração húmica predominante; a retirada da cobertura vegetal nativa provoca acelerado processo de despodzolização no perfil sob pouso (LGR-P).

2. No CSA, em perfis de Areias Quartzosas Marinhas intermediárias para Podzol, fora o horizonte superficial, poucas e tênues diferenças são impostas pela troca da cobertura vegetal nativa pelo uso agrícola; as baixas relações $CO/(Fe_p+Al_p)$ denotam uma sobra de íons metálicos nos horizontes iluviais dos perfis do CSA; é baixo o grau de podzolização desses perfis.

3. Em CNO o perfil de Podzol com horizonte Bsh sob pasto (perfil CNO-P) está despodzolizado relativamente ao perfil sob mata (perfil CNO-M); as relações relativamente baixas de $CO/(Fe_p+Al_p)$ dos horizontes B dos perfis de CNO são possibilitadas pelo pH do solo maior que 5 e pela presença de uma fração húmica dominada AF, mais ativa que os AH.

REFERÊNCIAS

- ANDERSON, H.A.; BERROW, M.L.; FARMER, V.C.; HEPBURN, A.; RUSSEL, J.D.; WALKER, A.D. A reassessment of podzol formation processes. **Journal of Soil Science**, v.33, p.125-136, 1982.
- ANDRIESSE, J.P. A study of the environment and characteristics of tropical podzols in Sarawak (east-Malaysia). **Geoderma**, v.2, p.201-227, 1968/69.
- BARTLETT, R.J.; ROSS, D.S. Colorimetric determination of oxidizable carbon in acid soil solutions. **Soil Science Society of America. Journal**, v.52, p.1191-1192, 1988.
- BURFORD, J.R.; BREMNER, J.M. Relationships between the denitrification capacities of soils and total, water-soluble and readily decomposable soil organic matter. **Soil Biology & Biochemistry**, v.7, p.389-394, 1975.
- BUURMAN, P.; VAN REEUWIJK, L.P. Proto-imogolite and the process of podzol formation: a critical note. **Journal of Soil Science**, v.35, p.447-452, 1984.
- CHILDS, C.W.; PARFITT, R.L.; LEE, R. Movement of aluminum as an inorganic complex in some podzolized soils of New Zealand, **Geoderma**, v.29, p.139-155, 1983.
- DE CONINCK, F. Major mechanisms in formation of spodic horizons. **Geoderma**, v.24, p.101-128, 1980.
- DEFELIPO, B.V.; RIBEIRO, A.C. **Análise química do solo: metodologia**. Viçosa: UFV, 1981. 17p. (Boletim, 29).
- DUCHAUFOR, P. **Pedology: pedogenesis and classification**. London: George Allen & Unwin, 1982. 448p.
- EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Critérios para distinção de classes de solos e de fases de unidades de mapeamento**; normas em uso pelo SNLCS. Rio de Janeiro, 1988. 67p. (Documentos, 11).
- EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de métodos e análise de solo**. Rio de Janeiro, 1979. não paginado.
- FAO. **FAO/Unesco Soil map of the World: revised legend**. Wageningen: International Soil Reference and Information Centre, 1989. 138p. (ISRIC Technical Paper, 20). Reprint of World Soil Resources Report 60, FAO, Rome, 1988.
- FARMER, V.C. Distribution of allophane and organic matter in podzol B horizons: reply to Buurman & Van Reeuwijk. **Journal of Soil Science**, v.35, p.453-458, 1984.
- FARMER, V.C. Significance of the presence of allophane and imogolite in podzol Bs horizons for podzolization mechanisms: a review. **Soil Science and Plant Nutrition**, v.28, p.571-578, 1982.
- FARMER, V.C.; RUSSEL, J.D.; SMITH, B.F.L. Extraction of inorganic forms of translocated Al, Fe and Si from a Podzol Bs horizon. **Journal of Soil Science**, v.34, p.571-576, 1983a.
- FARMER, V. C.; SKJEMSTAD, J.O.; THOMPSON, C.H. Genesis of humus B horizons in hydromorphic humus podzols. **Nature**, v.304, p.342-344, 1983b.

- GOMES, J.B.V.; RESENDE, M.; REZENDE, S.B. de; MENDONÇA, E. de S. Solos de três áreas de restinga: I. Morfologia, caracterização e classificação. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.33, n.11, p.1907-1919, nov. 1998.
- HIGASHI, T.; DE CONINCK, F.; GELAUE, F. Characterization of some spodic horizons of the Campine (Belgium) with dithionite-citrate, pyrophosphate and sodium hydroxide-tetraborate. **Geoderma**, v.25, p.131-142, 1981.
- HOLZHEY, C.S.; DANIELS, R.B.; GAMBLE, E.E. Thick Bh horizons in the North Carolina Coastal Plain: II. Physical and chemical properties and rates of organic additions from surface sources. **Soil Science Society of America. Proceedings**, v.39, p.1182-1187, 1975.
- ITO, T.; SHOJI, S.; SHIRATO, Y.; ONO, E. Differentiation of a spodic horizon from a buried A horizon. **Soil Science Society of America. Journal**, v.55, p.438-442, 1991.
- JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis advanced course**. 2.ed. Madison: Department of Soil Science, University of Wisconsin, 1974. 895p.
- LITTLE, I.P. Mobile iron, aluminium and carbon in sandy coastal podzols of Fraser Island, Australia: a quantitative analysis. **Journal of Soil Science**, v.37, p.439-454, 1986.
- MALCOLM, R.L.; McCracken, J. Canopy drip: a source of mobile soil organic matter for mobilization of iron and aluminum. **Soil Science Society of America. Proceedings**, v.32, p.834-838, 1968.
- McKEAGUE, J.A. An evaluation of 0.1 M pyrophosphate and pyrophosphate-dithionite in comparison with oxalate as extractants of the accumulation products in podzols and some other soils. **Canadian Journal of Soil Science**, v.47, p.95-99, 1967.
- McKEAGUE, J.A.; DAY, J.H. Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Canadian Journal of Soil Science**, v.46, p.13-22, 1966.
- MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: NATIONAL CONFERENCE ON CLAYS AND CLAYS MINERALS, 7., 1960, Washington, D.C. **Proceedings ...** New York: Pergamon Press, 1960. p.317-327.
- MOKMA, L.; BUURMAN, P. **Podzols and podzolization in temperate regions**. Wageningen: International Soil Museum, 1982. 126p. (ISM monograph, 1).
- SANBORN, P.; LAVKULICH, L.M. Ferro-humic podzols of coastal British Columbia: I- Morphology, selected properties, and classification. **Soil Science Society of America. Journal**, v.53, p.511-517, 1989.
- SCHNITZER, M. Organic matter characterization. In: PAGE, A.L. (Ed.). **Methods of soil analysis**. 2.ed. Madison: ASA/SSSA, 1982. v.2, p.581-594. (Agronomy Monograph, 9).
- SHOJI, S.; FUJIWARA, Y. Active aluminium and iron in the humus horizons of Andosols from northeastern Japan: their forms, properties, and significance in clay weathering. **Soil Science**, v.137, p.216-226, 1984.
- SHOJI, S.; FUJIWARA, Y.; YAMADA, I.; SAIGUSA, M. Chemistry and clay mineralogy of Ando soils, Brown forest soils, and Podzolic soils formed from recent Towada ashes, Northeastern Japan. **Soil Science**, v.133, p.69-86, 1982.
- SKJEMSTAD, J.O. Genesis of podzols on coastal dunes in Southern Queensland. III. The role of aluminium-organic complexes in profile development. **Australian Journal of Soil Research**, v.30, p.645-665, 1992.
- SKJEMSTAD, J.O.; FITZPATRICK, R.W.; ZARCINAS, B.A.; THOMPSON, C.H. Genesis of podzols on coastal dunes in Southern Queensland. II. Geochemistry and forms of elements as deduced from various soil extraction procedures. **Australian Journal of Soil Research**, v.30, p.593-613, 1992a.
- SKJEMSTAD, J.O.; WATERS, A.G.; HANNA, J.V.; OADES, J.M. Genesis of Podzols on coastal dunes in Southern Queensland. IV. Nature of the organic fraction as seen by ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Australian Journal of Soil Research**, v.30, p.667-681, 1992b.
- SOIL SURVEY STAFF. **Keys to soil taxonomy**. 6.ed. Washington, DC, 1994. 306p.
- STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: genesis, composition and reactions**. New York: Wiley, 1982. 443p.
- WANG, C. Extractable Al, Fe and Mn (and Si if desired). In: McKEAGUE, J.A. (Ed.). **Manual on soil sampling and methods of analysis**. 2.ed. Ottawa: Canadian Society of Soil Science, 1978. p.98-108.