

A GEOQUÍMICA DO MOLIBDÊNIO NOS SOLOS DA ZONA LITORAL — — MATA DE PERNAMBUCO¹

ARÃO HOROWITZ²

RESUMO. - Foram estudados 11 perfis de solos típicos representativos da região conhecida como Zona Litoral—Mata de Pernambuco. A concentração de molibdênio no horizonte superficial variou de 2,13 a 0,06 ppm com a média de 0,90 ppm. A maioria dos solos é perfeitamente normal quanto ao conteúdo de molibdênio. A maior proporção de molibdênio permutável se encontra no horizonte superficial, provavelmente adsorvida à matéria orgânica do solo. A consideração simultânea do molibdênio solúvel e do pH permite classificar os solos estudados em solos deficientes e solos no limite de deficiência.

Termos para indexação: geoquímica, química de solos, fertilidade de solos, elementos menores, oligoelementos, molibdênio.

INTRODUÇÃO

Informações sobre a geoquímica do molibdênio nos solos são geralmente escassas. Somente nos anos mais recentes, devido ao interesse despertado pela importância biológica desse metal, é que dados sistemáticos têm sido acumulados.

No entanto, o papel desempenhado pelo molibdênio do solo é, talvez, ainda mais notável do que geralmente se imagina. Atualmente é fato reconhecido que o molibdênio participa do ciclo do nitrogênio das plantas e nesse contexto é um elemento essencial para os vegetais superiores. As mais expressivas respostas das culturas e pastagens à adubação com molibdênio têm sido atribuídas à influência desse elemento na fixação do nitrogênio, quer pelas plantas de vida livre, quer pelas fixadoras simbióticas de nitrogênio.

A deficiência ou o excesso de molibdênio no solo afeta as plantas e por meio delas os animais. Os efeitos de excesso de molibdênio, principalmente

para os ruminantes, são freqüentemente sérios. Solos com excessivo teor de molibdênio têm sido encontrados, por exemplo, na Inglaterra, U.S.A. e Suécia.

Nos últimos poucos anos, considerável quantidade de evidências foi acumulada sugerindo que a distribuição geográfica de certas doenças endêmicas dos animais domésticos, e também do homem, poderia ser correlacionada com a geoquímica do solo. Esse campo de pesquisa tem sido alvo de crescente interesse, e evidentemente é de enorme significação.

Numerosos resultados têm sido obtidos correlacionando o zinco com o crescimento e cicatrização, o cromo com diabete, o níquel, o cromo, o molibdênio e o asbesto com o câncer, e o molibdênio e o estrôncio com a cárie dentária.

A despeito da considerável importância atribuída atualmente ao molibdênio do solo, poucos estudos foram realizados sobre a geoquímica desse elemento nos solos do Brasil.

O objetivo deste trabalho foi colaborar para preencher essa lacuna, contribuindo para o esclarecimento do comportamento do molibdênio nos solos de Pernambuco. Ênfase particular foi dada à possível influência do elemento na produtividade agropecuária da Zona Litoral—Mata, escolhida por ser a área mais importante do Estado sob o ponto de vista agrícola.

¹ Aceito para publicação em 28 de março de 1978. Realizado no Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) com auxílio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Baseado em tese apresentada pelo autor no concurso para Livre Docência (1974).

² Professor de Geoquímica da UFPE, Cidade Universitária, Engenho do Meio, 50000 Recife, Pernambuco.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram escolhidos 11 perfis de solos típicos, considerados como representativos da Zona Litoral-Mata do Estado de Pernambuco. As amostras desses solos foram colhidas e preparadas com o máximo cuidado a fim de evitar contaminações. Assim, usaram-se pás de madeira e sacos, bandejas de secagem e depósitos de plástico.

Os solos, depois de destorroados com rolo de madeira, foram peneirados em peneira de nylon de 2 mm. Dessa fração, 25 g foram utilizados para determinação do molibdênio solúvel. Quantidade adequada da amostra foi peneirada em peneira de nylon de 80 mesh e o resíduo pulverizado em almofariz de mulite até passar totalmente pela peneira de 80 mesh. Dessa fração retiraram-se 2 g para determinação do molibdênio total.

A classificação dos solos estudados, feita pela Divisão de Pesquisa Pedológica do Ministério de Agricultura (DPP 1972), é a seguinte:

1. Goiana (amostras n^o 6964 a 6968): Podzólico Vermelho-Amarelo latossólico textura média fase floresta subperenifólia relevo plano;
2. Timbaúba (amostras n^o 7042 a 7045): Bruno Não Cálculo planossólico fase floresta caducifólia relevo ondulado e forte ondulado;
3. Aliança (amostras n^o 7062 a 7067): Terra Roxa Estruturada Eutrófica fase floresta subcaducifólia relevo ondulado e forte ondulado;
4. Nazaré da Mata (amostras n^o 7052 a 7054): Brunizem Avermelhado fase floresta subcaducifólia relevo ondulado;
5. Paudalho (amostras n^o 7068 a 7072): Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico textura argilosa fase floresta superenifólia relevo plano;
6. Moreno (amostras n^o 7073 a 7079): Podzólico Vermelho-Amarelo orto fase floresta subperenifólia relevo forte ondulado;
7. Boa Vista (amostras n^o 7080 a 7085): Terra Roxa Estruturada Distrófica textura argilosa fase floresta subperenifólia relevo ondulado;
8. Ribeirão (amostras n^o 7098 a 7104): Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico textura argilosa fase floresta subperenifólia relevo ondulado e forte ondulado;
9. Água Preta (amostras n^o 7246 a 7251): Podzólico Vermelho-Amarelo orto fase floresta

subperenifólia relevo forte ondulado;

10. Quipapá (amostras n^o 7999 a 8004): Podzólico Vermelho-Amarelo latossólico textura argilosa fase floresta subperenifólia relevo forte ondulado;

11. Barreiros (amostras n^o 8123 a 8125): Podzólico Vermelho-Amarelo latossólico textura argilosa fase floresta subperenifólia relevo forte ondulado.

O conteúdo total de molibdênio do solo foi determinado por espectrofotometria ótica nas soluções obtidas a partir da fusão das amostras com carbonato de sódio, segundo o método descrito pela maioria dos autores, com pequenas modificações (BEAR 1965, JACKSON 1958, SANDELL 1965). O molibdênio considerado como disponível para as plantas foi analisado no extrato resultante do tratamento das amostras de solo por uma solução ácida de oxalato de amônio, segundo o método de (GRIGG 1953). Esse método é hoje quase universalmente aceito como capaz de fornecer indicações razoavelmente dignas de confiança sobre o nível do molibdênio disponível do solo.

O instrumento utilizado foi um espectrofotômetro Bekman DU2, cedido pelo convênio CAPES/BID (Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior/Banco Interamericano de Desenvolvimento) à Universidade Federal de Pernambuco. As determinações foram realizadas medindo-se a absorvência no comprimento de onda de 475 mm com abertura de fenda de 0,1 mm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados médios das análises do molibdênio total e solúvel nos diversos horizontes dos perfis estudados encontram-se na Tabela 1. Na Tabela 2 figuram os dados de pH, matéria orgânica, argila total, argila natural, ferro, alumínio e sílica, geralmente considerados como capazes de mostrar correlações com o conteúdo de molibdênio dos solos.

Dos dados da Tabela 1 se verifica que a maioria dos solos tem o nível de molibdênio dentro da faixa considerada como normal pela maioria dos autores. Essa faixa corresponde a valores compreendidos entre 1 e 2 ppm (VINOGRADOV 1959, DAVIES 1956).

O teor de molibdênio total nos solos em questão varia entre 0,06 e 2,13 ppm, com a média de

TABELA 1. Conteúdo médio de molibdênio total e solúvel dos solos típicos da zona Litoral-Mata de Pernambuco

Localização e n ^o da amostra	Horizonte		Teor em molibdênio (ppm)	
	Símbolo	Profundidade (cm)	Total	Solúvel em sol. de oxalato ácida
Goiana				
6964	A _p	0-13	1,14	0,05
6965	A ₃	13-34	1,17	0,09
6966	B _{1t}	34-56	2,75	0,18
6967	B _{2t}	56-93	1,20	0,13
6968	B _{3t}	93-140 +	2,93	0,09
Tinbaúba				
7042	A ₁	0-20	0,81	0,11
	A ₂	20-30	1,64	0,14
7043	II B _{2t}	30-45	2,05	0,03
7044	II B _{3t}	45-60	0,21	0,02
7045	II C	60-70	1,51	.
R	II R	70 +	1,12	.
Aliança				
7062	A _p	0-15	0,16	0,12
7063	B _{1t}	15-35	1,24	0,08
7064	B _{21t}	35-70	1,41	0,24
7065	B _{22t}	70-160	0,55	0,20
7066	B _{3t}	160-220	1,05	0,20
7067	C	220-250 +	0,52	.
Nazaré da Mata				
7062	A _{1p1}	0-20	1,48	0,03
7053	B ₂	20-40	1,73	0,03
7054	B ₃	40-70	1,22	0,05
Paudalho				
7068	A _{p1}	0-12	1,02	0,09
7069	A ₃	12-22	0,88	0,06
7070	B ₁	22-55	0,51	0,02
7071	B ₂₁	55-120	1,10	0,13
7072	B ₂₂	120-170	1,99	0,07
Moreno				
7073	A ₁	0-20	2,13	0,11
7074	A ₃	20-35	2,06	0,12
7075	B _{1t}	35-65	2,96	0,29
7076	B _{21t}	65-105	2,54	0,15
7077	B _{22t}	105-165	2,75	0,09
7078	B _{3t}	165-235	2,82	0,13
7079	C	235-250 +	1,38	.
Cabo				
7080	A _p	0-15	0,64	0,12
7081	B _{21t}	15-135	0,72	0,14
7082	B _{22t}	135-215	1,86	0,03
7083	B _{3t}	215-315	0,62	0,06
7084	C ₁	315-465	1,42	.
7085	C ₂	465-485 +	0,93	.

TABELA 1. (Continuação)

Localização e n ^o da amostra	Horizonte		Teor em molibdênio (ppm)	
	Símbolo	Profundidade (cm)	Total	Solúvel em sol. de oxalato ácida
Ribeirão				
7098	A _{p1}	0-15	0,97	0,08
7099	B ₁	15-35	2,58	0,08
7100	B ₂₁	35-135	2,45	0,10
7101	B ₂₂	135-195	3,09	0,12
7102	B ₃	195-265	2,20	0,12
7103	C ₁	265-535	2,34	.
7104	C ₂	535-735	2,19	.
Água Preta				
7246	A _p	0-20	1,14	0,03
7247	B _{1t}	20-35	0,22	0,11
7248	B _{2t}	35-115	1,49	0,09
7249	B _{3t}	115-155	0,83	0,23
7250	C ₁	155-225	1,94	.
7251	C ₂	225-250+	0,94	.
Quipapá				
7999	A _p	0-20	0,06	<0,01
8000	B ₁	20-60	1,15	0,05
8001	B ₂	60-130	0,58	0,10
8002	B ₃₁	130-250	0,12	0,01
8003	B ₃₂	250-370	0,84	0,08
8004	C	370-430+	1,26	.
Barreiros				
8123	A _p	0-20	0,39	0,06
8124	B ₁	20-55	1,14	0,06
8125	B ₂	55-182	0,77	0,17

0,90 ppm, na camada superficial. Apenas os solos Podzólicos Vermelho-Amarelo latossólicos de Quipapá e Barreiros e a Terra Roxa Estruturada Eutrófica de Aliança podem ser considerados como dotados de quantidade anormalmente baixa de molibdênio.

Desde que o conteúdo total de elementos traços no solo pode ser extremamente valioso na indicação das possibilidades de excesso ou deficiência (BRADFORD et al. 1965), pode-se prever desde já para esses solos o aparecimento provável de deficiência de molibdênio.

O conteúdo de molibdênio da maioria dos solos em estudo é relativamente baixo. Isso reflete o baixo conteúdo de molibdênio do material originário.

Os solos estudados são derivados de gnaisses ou de sedimentos argilosos e arenosos, com exceção apenas da Terra Roxa Estruturada Distrófica do Cabo (Unidade Boa Vista), que provém de rochas vulcânicas básicas, com predominância de andesina-basalto, material também reconhecidamente pobre em molibdênio.

O conteúdo de molibdênio no Podzólico Vermelho-Amarelo latossólico de Goiana, embora relativamente baixo, é surpreendente. Desde que esse solo foi descrito como proveniente de sedimentos argilosos e arenosos do Grupo Barreiras, esperava-se encontrar teor muito menor de molibdênio, tal como acontece em solos semelhantes. Por outro lado, não se esperava encontrar teor tão baixo de

TABELA 2. Algumas características físico-químicas dos solos da zona Litoral-Mata de Pernambuco

Localização e nº da amostra	Horizonte	Profundidade (cm)	pH em H ₂ O	Al ³⁺ (mE/100g)	Extracção p/H ₂ SO ₄ d=1,47 (%)		Matéria orgânica (g/100g)		
					SiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	Argila (%)			
					Total Natural				
Golana									
6964	Ap	0-13	5,3	0,20	3,00	2,82	5,20	2,40	1,00
6965	A3	13-34	5,1	0,30	4,42	4,61	10,60	4,40	0,66
6966	B1t	34-56	5,1	0,61	8,59	8,87	19,50	10,70	0,66
6967	B2t	56-93	5,0	0,61	10,70	10,42	25,20	8,30	0,64
6968	B3t	93-140 +	5,1	0,62	15,77	16,11	30,20	1,20	0,83
Timbaúba									
7042	A1	0-20	5,9	0,10	6,63	4,56	17,20	5,50	2,95
A2	A2	20-30							
7043	II B2t	30-45	5,7	0,22	22,45	14,72	58,60	34,80	1,21
7044	II B3t	45-60	6,0	0,22	27,57	15,11	53,50	28,90	0,62
7045	II C	60-70	6,4	0,11	27,28	13,27	34,50	17,40	0,59
Aliança									
7062	Ap	0-15	5,2	0,10	14,60	11,44	31,80	17,40	2,69
7063	B1t	15-35	4,6	0,52	19,93	16,96	44,20	15,30	1,16
7064	B21t	35-70	5,0	0,21	22,80	20,29	54,60	0,00	0,72
7065	B22t	70-160	5,2	0,10	25,57	21,45	52,50	0,00	0,43
7066	B3t	160-220	5,3	0,10	25,02	20,85	42,70	0,00	0,26
7067	C	220-250 +	5,6	0,10	23,07	19,40	37,20	0,00	4,26
Nazaré da Mata									
7052	A1p1	0-20	5,5	0,21	7,27	4,65	14,80	4,70	1,55
7053	B2	20-40	5,1	0,63	23,93	19,48	59,60	18,80	1,17
7054	B3	40-70	5,3	0,42	26,63	17,67	53,30	18,30	0,72
Paudalho									
7068	Ap1	0-12	5,5	0,10	8,81	8,22	25,80	6,50	3,62
7069	A3	12-22	5,3	0,10	18,37	17,97	48,60	24,10	1,55
7070	B1	22-55	4,5	1,23	20,44	19,84	52,10	5,10	0,84
7071	B21	55-120	4,3	1,64	19,89	18,64	52,00	0,00	0,55
7072	B22	120-170 +	4,9	1,64	19,10	20,47	49,40	0,00	0,42

TABELA 2. (Continuação)

Localização e nº da amostra	Horizonte	Profundidade (cm)	pH em H ₂ O	Al ³⁺ (mE/100g)	Extração p/H ₂ SO ₄ d=1,47 (%)			Argila (%)		Matéria orgânica (g/100g)
					SiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃		Total Natural			
					SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃			
Moreno										
7073	A1	0-20	4,2	0,72	11,68	10,68	1,43	27,70	8,30	2,69
7074	A3	20-35	4,7	0,82	13,84	12,85	3,15	34,60	11,20	1,66
7075	B1t	35-65	4,8	0,72	16,19	14,52	3,55	39,90	0,00	0,95
7076	B21t	65-105	4,7	0,62	21,01	19,67	5,10	52,30	0,00	0,76
7077	B22t	105-165	5,2	0,42	26,27	23,94	6,97	56,80	0,00	0,69
7078	B3t	165-235	5,1	0,82	24,98	22,55	6,22	39,00	0,00	0,38
7079	C	235-250 +	5,0	1,24	23,30	20,98	6,02	29,60	0,00	0,36
Cabo										
7080	Ap	0-15	5,0	0,32	20,83	18,57	22,97	58,90	27,70	3,72
7081	B21t	15-135	5,7	0,11	28,72	26,40	21,73	80,50	0,00	1,05
7082	B22t	135-215	5,0	3,10	34,98	30,01	17,03	67,80	0,00	0,55
7083	B3t	215-315	4,7	4,82	30,80	26,40	24,37	35,00	0,00	0,33
7084	C1	315-465	4,8	5,84	29,64	25,94	25,24	13,40	0,00	0,33
70,85	C2	465-485 +	4,7	3,74	28,66	25,41	25,71	7,20	0,00	0,31
Ribeirão										
7098	Ap1	0-15	5,4	0,20	11,55	9,85	2,24	30,90	12,00	2,63
7099	B1	15-35	4,7	0,71	16,83	15,98	3,66	42,60	21,60	1,57
7100	B21	35-135	5,0	0,72	23,02	22,72	10,01	67,40	0,00	0,72
7101	B22	135-195	5,3	0,21	25,67	25,91	10,18	61,81	0,00	0,57
7102	B3	195-265	5,3	0,31	27,27	26,01	10,38	71,10	0,00	0,34
7103	C1	265-535	5,3	0,61	22,70	21,01	9,84	47,80	0,00	0,22
7104	C2	535-735	4,9	1,01	18,60	17,05	10,41	17,90	0,00	0,09
Água Preta										
7246	Ap	0-20	5,4	0,41	12,04	9,72	1,22	22,20	10,20	1,88
7247	B1t	20-35	4,9	0,61	18,16	15,61	2,95	26,70	19,80	1,03
7248	B2t	35-115	5,0	2,17	31,95	26,98	6,39	56,50	0,00	0,47
7249	B3t	115-155	4,9	2,77	28,63	25,01	5,54	45,40	0,00	0,31
7250	C1	155-225	4,9	2,98	26,66	22,79	6,87	37,00	0,00	0,22
7251	C2	225-250	4,8	2,45	23,67	19,38	3,49	29,20	0,00	0,14

TABELA 2. (Continuação)

Localização e n° da amostra	Horizonte	Profundidade (cm)	pH em H ₂ O	Al ³⁺ (mE/100g)	Extração p/H ₂ SO ₄ d=1,47 (%)			Argila (%)		Matéria orgânica (g/100g)
					SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Total Natural		
Quipapá	Ap	0-20	5,8	0,10	11,53	9,90	3,16	29,00	13,00	2,81
	B ₁	20-60	5,3	0,33	19,21	18,07	6,42	50,00	21,00	1,22
	B ₂	60-130	4,7	1,15	20,54	18,41	6,06	41,00	0,00	0,45
	B ₃₁	130-250	4,0	1,04	18,15	16,23	6,56	34,00	0,00	0,29
	B ₃₂	250-370	4,4	1,24	16,99	15,72	4,76	29,00	0,00	0,28
	C	370-430+	4,6	0,81	10,09	9,13	18,20	9,00	0,00	0,19
Barreiros	Ap	0-20	5,0	1,07	24,20	21,11	7,24	55,00	31,00	2,03
	B ₁	20-55	4,9	0,53	29,11	14,15	9,54	65,00	0,00	1,02
	B ₂	55-182	4,9	2,03	24,50	13,34	9,21	53,00	0,00	0,42

molibdênio nos Podzólicos Vermelho-Amarelo latossólicos de Quipapá e Barreiros e na Terra Roxa Estruturada Eutrófica de Aliança, desde que o material originário é o gnaiss.

O fato de ter sido usado com sucesso em muitos países o conteúdo de molibdênio no solo para a prospecção geoquímica desse elemento demonstra que o teor no solo mantém, em certos casos, relação com a rocha originária. Aparentemente, no entanto, a correlação só deve ser estreita quando existe conteúdo anormalmente alto. Nessas circunstâncias, a concentração elevada de molibdênio permite a formação de minerais como a ferrimolibdita, ilsemanita e powellita, por exemplo.

Quando, porém, o teor de molibdênio na rocha mãe é normal, a concentração dos íons do elemento é baixa, de modo que os diversos fatores de formação dos solos influem imprevisivelmente na concentração do metal nos diversos horizontes do perfil. Dessa maneira, o comportamento geoquímico do elemento só pode ser determinado pelo estudo de cada caso particular.

Todos os solos estudados são solos minerais, cujo pH varia entre 4,2 e 5,9 na camada superficial. Nos horizontes mais profundos os limites de variação são muito próximos destes: 4,0 e 6,0 respectivamente. A Fig. 1 mostra que, nas condições de pH e Eh que se podem esperar para esses solos, o molibdênio deve existir principalmente como íon (HMoO₄⁻). Deve-se prever, a despeito de opiniões em contrário (KRAUSKOPF 1972), a existência também do íon MoO₂⁺ nesses solos, desde que para os solos mais ácidos o campo de estabilidade do íon MoO₂⁺ é apreciável bastante acima do Eh de ambientes anaeróbios (0,2 volts).

O molibdênio deve assumir, em parte, essa forma, pelo menos nos horizontes mais ricos em matéria orgânica. É muito provável que o Eh possa atingir, nesse caso, valores que nos níveis de pH determinados para esses horizontes se situam bem dentro do campo de estabilidade do íon MoO₂⁺.

É extremamente provável que o mesmo aconteça inclusive no horizonte superficial. É fato muito conhecido que variações de valência de elementos multivalentes no solo podem ser ocasionadas pelos microorganismos e pela matéria orgânica. A concentração de molibdênio nesses solos não deve per-

mitir a formação do Mo_3O_8 , que é estável a pH de neutro e fracamente ácido e baixo Eh. Por outro lado, o íon Mo^{3+} somente aparece a níveis de pH e Eh muito baixos, completamente fora dos limites para esses solos.

O íon MoO_4^{2-} só predomina totalmente, nos limites de pH para os solos em questão, a um Eh muito baixo, tal como poderia ocorrer em níveis inferiores ao do lençol de água subterrâneo. Neste último caso, a valores de Eh tão baixos a ponto de precipitar o ferro como sulfeto, o molibdênio pode ser co-precipitado com ele. Esse processo é um importante mecanismo para remoção do molibdênio da água do mar (BERTINE 1970).

Do acima exposto, parece lícito concluir que a geoquímica do molibdênio nos solos considerados neste trabalho é, principalmente, a geoquímica dos íons HMoO_4^- e, em menor proporção do cátion MoO_2^+ . A predominância de um deles depende, de modo geral, do potencial de oxidação-redução do horizonte particular. Isso complica as coisas em virtude da carga diferente assumida pelos íons, o que faz com que a adsorção seja feita em cada caso por colóides diferentes.

Do que acima foi visto, é evidente que a geoquímica do molibdênio no solo não é tão simples como parece à leitura da maioria dos autores clássicos. Dificuldades inesperadas aparecem quando se procura detalhar o comportamento desse metal no solo.

THOMPSON (1965), por exemplo, refere-se ao fato de que a solubilidade do molibdênio aumenta com o tratamento pela cal, precipitando-se o elemento a baixos valores de pH pela ação do ferro e do alumínio. O mesmo autor declara, sem qualquer consideração à influência do pH e do Eh em controlar a formação dos diversos íons, que o molibdênio se encontra como radical aniônico similar ao fósforo, sendo adsorvido como íon molibdato.

BUCKMAN & BRADY (1974) dizem que o molibdênio é totalmente indisponível em solos ácidos e que, sob tais condições, ele reage aparentemente com os mineirais do solo, como silicatos e compostos de ferro e alumínio. Segundo estes autores, o íon molibdênio fixado (MoO_4^{2-}) pode ser substituído pelos fosfatos, mediante troca aniônica, indicando que os mesmos compostos do solo poderão estar comprometidos na fixação do molibdênio

e do fosfato. Portanto, para BUCKMAN & BRADY (1974), o único íon formado pelo molibdênio no solo é o íon MoO_4^{2-} .

A ocorrência do molibdênio na matéria orgânica dos solos tem sido investigada por muitos pesquisadores, mas a forma pela qual é complexado não foi ainda elucidada. Sugeriu-se que a presença de molibdênio complexado pela matéria orgânica e disponível para as plantas, em alguns solos com moderado conteúdo de matéria orgânica, é devida à absorção elevada em condições de acidez bastante grandes (MITCHELL 1965).

Uma explicação plausível e que se impõe imediatamente para a adsorção do molibdênio pela matéria orgânica é dada pela existência do molibdênio como íon MoO_2^+ . Não há nenhuma dificuldade para a adsorção desse cátion pelo colóide orgânico carregado negativamente. Por outro lado, a própria matéria orgânica propicia ambiente ao mesmo tempo ácido e redutor, dentro dos limites requeridos para estabilidade do íon MoO_2^+ .

Adsorção do molibdênio

O molibdênio dos solos estudados exhibe clara tendência para se concentrar no horizonte B. A média do conteúdo de molibdênio no horizonte B, para todos os solos, é de 1,32 ppm, enquanto que no horizonte A é de 0,90 ppm. Isso mostra que o molibdênio existente nesses solos está retido, de algum modo, pela fração fina do solo, sendo arastado mecanicamente para os horizontes de máxima iluviação.

Com a finalidade de descobrir as correlações existentes e obter orientação para as conclusões do presente trabalho, foi feita a análise estatística das correlações simples entre o molibdênio solúvel, o molibdênio total e a razão entre esses dois valores, de uma parte, e os componentes do solo julgados capazes de influir na geoquímica desse elemento, de outra (Tabela 3).

A falta de correlação estatisticamente significativa entre a matéria orgânica e o molibdênio solúvel ($r = 0,1818$ ns) e a correlação inversa entre os compostos orgânicos do solo e o molibdênio total, significativa apenas ao nível de 10% ($r = -0,2447$), devem aparentemente ser atribuídas à inexatidão dos resultados expressos como matéria orgânica.

Tampouco encontrou-se correlação significativa entre a razão molibdênio solúvel/molibdênio to-

TABELA 3. Correlações simples entre o molibdênio solúvel, o molibdênio total e a razão entre esses valores e algumas propriedades físicas e químicas do solo

Correlações simples	Coeficiente de correlação	Valor t			
		Obtido	Teórico	ou	tabular
Mo solúvel x SiO ₂	0,0683	0,4643	2,018	2,698	3,539
Mo solúvel x Fe ₂ O ₃	-0,0241	0,1634			
Mo solúvel x Al ₂ O ₃	0,1417	0,9708			
Mo solúvel x Al ³⁺	-0,0148	0,1003			
Mo solúvel x argila total	0,0550	0,3737			
Mo solúvel x m. orgânica	-0,1818	1,2488			
Mo solúvel x pH	-0,1426	0,9771			
Mo total x SiO ₂	-0,2289	1,5948			
Mo total x Fe ₂ O ₃	-0,1506	1,0331			
Mo total x Al ₂ O ₃	0,4542**	3,4577**			
Mo total x Al ³⁺	-0,0588	0,3994			
Mo total x argila total	0,1084	0,7395			
Mo total x m. orgânica	-0,2447	1,7116			
Mo total x pH	-0,1031	0,7029			
Mo solúvel/Mo total x Fe ₂ O ₃	-0,0781	0,5312			
Mo solúvel/Mo total x Al ₂ O ₃	-0,0878	0,5977			
Mo solúvel/Mo total x Al ³⁺	0,0577	0,3919			
Mo Solúvel/Mo total x argila total	0,1125	0,7679			
Mo solúvel/Mo total x m. orgânica	0,0974	0,6636			
Mo solúvel/Mo total x pH	-0,1690	1,1629			

** Significativo ao nível de 1%.

tal e a matéria orgânica ($r = 0,0974$) para qualquer dos solos, fato que também se interpretou como devido à imprecisão dos dados representativos da matéria orgânica.

De fato, os dados da percentagem de matéria orgânica fornecem muito pouca informação. Esses dados foram obtidos multiplicando o carbono orgânico, determinado por oxidação, por um fator empírico (1,724). O significado das percentagens de matéria orgânica dos diversos horizontes dos

solos estudados e as correlações decorrentes partilham dessa imprecisão e devem ser encarados com cautela. A falta de correlação entre o molibdênio total e o solúvel e a matéria orgânica pode provavelmente ser atribuída ao fato de que a correlação não foi feita com as várias espécies de substâncias componentes. Um desdobramento que levasse em conta as diversas espécies químicas poderia dar melhores resultados.

HOROWITZ & GOMES (1971), em seu trabalho sobre os minerais argilosos dos solos em ques-

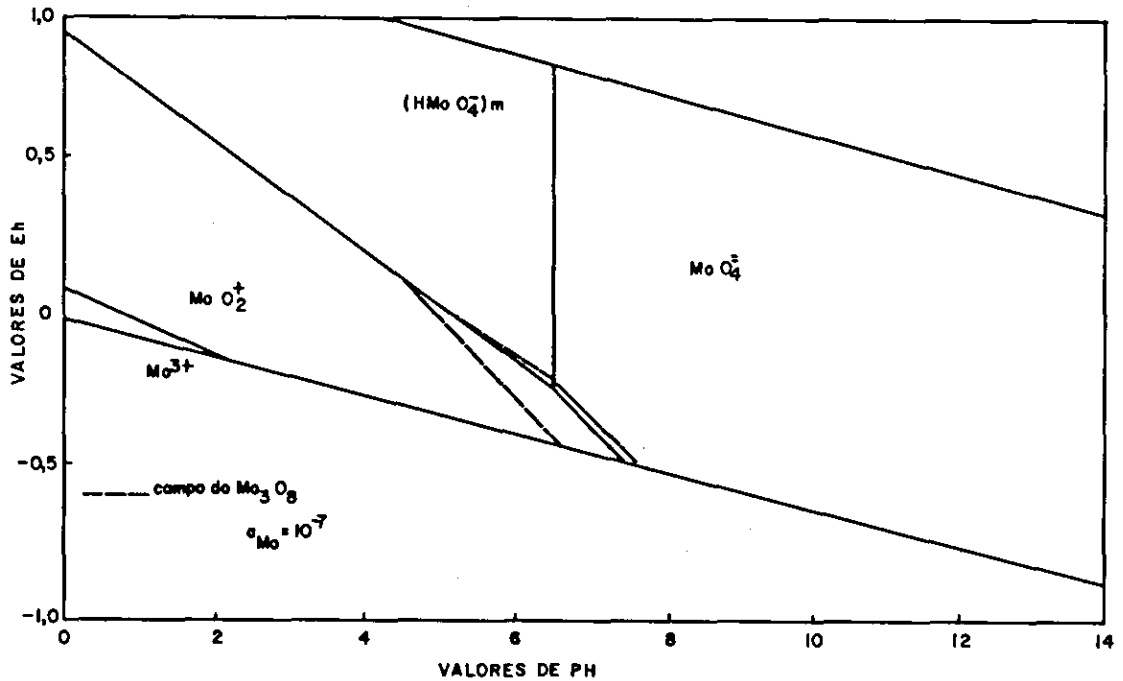


Figura 1 – Predominância dos íons de molibdênio, em água, a 25.0°C (Adaptado de Bertine 1970).

tão, mostraram que os resultados obtidos do estudo simultâneo das análises químicas, termodiferenciais e de raios X sugerem uma constituição monótona para as argilas desses solos. Todos os perfis considerados contêm apenas minerais do grupo do caulín (Kanditas). Os minerais argilosos identificados ou são constituídos de caulinita e haloisita ou de caulinita apenas, o que justifica a relativamente baixa capacidade de troca de alguns desses solos.

Dificilmente se poderá atribuir aos minerais argilosos dos solos em estudo a fixação de uma parte expressiva do molibdênio na rede cristalina. Os minerais do grupo do caulín são conhecidos como pouco capazes de permitir substituição na rede cristalina. Na caulinita, por exemplo, não ocorre substituição do silício ou do alumínio por outros íons. Desse modo, a incorporação do molibdênio à rede cristalina dos minerais argilosos dos solos em questão, se é que realmente acontece, deve ocorrer em diminuta proporção.

O fato de que a proporção de molibdênio solúvel dos solos estudados diminui, de maneira geral, quando aumenta o teor de argila, chegando, às ve-

zes, a frações muito pequenas, mostra que a maior parte do molibdênio solúvel não deve estar adsorvido nos minerais da argila. O Bruno Não Cálculo de Timbaúba e o Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico de Ribeirão são bons exemplos do que se acaba de dizer. No primeiro tipo de solo, no horizonte II B_{2t}, que contém 2,05 ppm de molibdênio total, apenas pouco mais de 1% do elemento está em forma solúvel. Nesse horizonte o teor de argila total é de quase 59% e o de matéria orgânica, de 1,21 g por 100 g de solo. Por outro lado, no horizonte A₁, onde o teor de argila é de aproximadamente 17% e o de matéria orgânica de 2,95 g/100 g de solo, a proporção de molibdênio em forma trocável é de pouco menos de 14%.

Dos dados de correlação constantes da Tabela 3 verifica-se que a análise estatística não mostrou correlação significativa entre a argila total dos solos estudados e o molibdênio total ou solúvel ($r = 0,1084$ e $r = 0,0550$ respectivamente), do mesmo modo que não evidenciou correlação significativa entre a argila total e a proporção de molibdênio solúvel ($r = -0,1125$). A falta de cor-

relação demonstra que este processo não é um mecanismo importante na retenção do molibdênio nos solos considerados.

Numerosos trabalhos têm demonstrado que o molibdênio pode ser quase completamente co-precipitado pelo óxido de ferro. Conhece-se igualmente que os óxidos hidratados são ativos na adsorção do molibdênio. A maioria dos autores clássicos tem-se limitado a constatar que, à medida que o pH do solo baixa, a disponibilidade do molibdênio também diminui, já que o elemento é precipitado junto com o ferro.

Nos estudos feitos para a prospecção geoquímica do molibdênio em sedimentos de rio, tem-se verificado a forte influência do ferro e do manganês. Isso foi demonstrado por BRUDIN & NAIRIS (1972), levando inclusive os autores a propor uma correção nos resultados analíticos para molibdênio.

Os teores de ferro dados na Tabela 2 para os solos estudados representam provavelmente os óxidos e hidróxidos de ferro neles contidos, desde que os minerais argilosos desses solos não devam ter ferro em sua estrutura (grupo da caulinita).

O molibdato adsorvido no hidróxido de ferro recém-precipitado é facilmente trocável, mas com o tempo o molibdênio é fixado aparentemente como ferrimolibdita. Nesse caso, apenas uma pequena fração é trocável a pH ácido.

A ferrimolibdita se decompõe a pH 7 libertando molibdênio. Este mineral é mais estável a pH 3,2. No entanto, ele é bastante estável na faixa de pH dos solos estudados. A solubilidade desse composto é baixa, correspondendo o seu produto de solubilidade a $\log K = 52$, segundo alguns autores, ou $= 40$, segundo outros.

Conforme se verifica nos coeficientes de correlação expostos na Tabela 3, não se encontraram correlações significativas entre o teor de Fe_2O_3 e o molibdênio total ou solúvel dos solos ($r = -0,1506$ e $r = 0,0241$, respectivamente). Tampouco existe correlação significativa entre o sesquióxido de ferro e a proporção de molibdênio solúvel.

O fato de não se ter encontrado correlação significativa entre o molibdênio total e o Fe_2O_3 sugere que o processo de remoção do molibdênio pelos óxidos e hidróxidos de ferro não é um mecanismo importante na fixação desse elemento nos solos estudados. Essa é uma dedução surpreendente, por-

quanto se esperava, com base nas informações disponíveis na literatura internacional, que esse fosse o principal processo de retenção do molibdênio no solo.

O teor de alumínio (e de SiO_2) dada pelas análises é praticamente o contido na rede cristalina. A relação SiO_2/Al_2O_3 (K_i) desses solos é próxima de 2,0, que corresponde à fórmula ideal da caulinita. No entanto, os produtos conhecidos com alófanos apresentam também relação K_i dentro dessa faixa. O alumínio trocável da maioria dos solos considerados varia entre 0,10 e 1,07 mE/100 g de solo na camada superficial. Nas camadas mais profundas, comumente existe menos de 1 mE/100 g de alumínio permutável, embora em alguns poucos casos esse valor chegue a atingir mais de 2 mE/100 g de solo.

A análise estatística dos dados, exposta na Tabela 3, mostrou correlação significativa, ao nível de 1%, entre o molibdênio total e o teor de Al_2O_3 dos solos ($r = 0,4542^{**}$). Entretanto, não se encontrou correlação significativa entre o molibdênio solúvel e o sesquióxido de alumínio, nem entre este e a relação molibdênio solúvel/molibdênio total. Tampouco se verificou correlação significativa entre o alumínio trocável e os teores de molibdênio solúvel ou total ($r = -0,0148$ e $r = -0,588$, respectivamente). A correlação entre o alumínio permutável e a proporção do molibdênio solúvel também não foi significativa ($r = -0,0577$).

Os compostos de alumínio existentes nos solos estudados, conforme sugere a análise estatística, são capazes de adsorver o molibdênio. Nessa conexão, uma parte substancial do elemento deve encontrar-se retida nesses compostos em forma pouco solúvel. Na presente discussão, os compostos de alumínio existentes nos solos foram agrupados sob a denominação de óxidos e hidróxidos de alumínio por falta de termo melhor. Neles estão incluídos compostos formados no solo a partir dos óxidos e hidróxidos de alumínio com a sílica, o ferro etc., cuja composição permanece obscura.

JOHNSON (1966) cita os alófanos existentes nos solos mediamente intemperizados como capazes de adsorver quantidades consideráveis de molibdênio. No decorrer do presente trabalho surgiram continuamente suspeitas da existências de alófanos, ou de materiais muito semelhantes, nos so-

los estudados.

Foi feita uma tentativa para determinar qualitativamente o alófono. O teste empregado foi o de FIELDS & PERROT (1966). Esse teste utiliza a reação de troca iônica entre o fluór de uma solução de fluoreto de sódio e as oxidrilas do alófono. A alcalinidade resultante pode ser revelada pela coloração vermelha adquirida por um papel de filtro impregnado de fenolftaleína.

Na presença de alófanos a coloração é intensa e se desenvolve rapidamente. Com exceção do horizonte B_{3t} do Podzólico Vermelho-Amarelo de Goiana, para o qual a análise foi duvidosa, todos os solos deram resultados negativos. A reação fracamente positiva encontrada exclusivamente para os outros horizontes desse mesmo solo, é reconhecida geralmente como indicação de gel alumínio-ferruginoso.

Na realidade, designam-se geralmente com o nome de alófanos substâncias amorfas hidratadas de composição química ainda muito mal definida. Usualmente se consideram os alófanos como produtos sílico-aluminosos hidratados, frequentemente associados a hidróxidos de ferro amorfos e a fragmentos de minerais primários ou autígenos. Portanto, o termo é uma designação conveniente para um largo espectro de produtos pouco conhecidos e de difícil determinação.

Os alófanos são conhecidos como possuidores de elevada capacidade de troca tanto para ânions como para cátions. A capacidade de troca de ânions é máxima a pH ácidos e mínima a pH alcalinos (GEBHARDT & COLEMAN 1974). Sabe-se que ânions como o PO_4^{3-} , MoO_4^{3-} e VO_4^{3-} são fortemente fixados pelos alófanos. É provável que o ânion HMoO_4^- deva também ser retido de forma bastante intensa, se bem que menos enérgica.

O composto $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ tem sido algumas vezes descrito como constituinte do solo, responsável pela fixação de certa quantidade de molibdênio de modo semelhante aos compostos do ferro. Segundo JONES (1957), a existência do molibdato de alumínio é duvidosa. Não se conhece qualquer mineral com essa fórmula e o composto tem solubilidade mínima, demonstrada experimentalmente, de 300 ppm a pH 4,8. Portanto, na faixa de pH dos solos considerados, o $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ seria relativamente bastante solúvel.

Não deixa de ser curioso, em face das opiniões acima citadas, o fato de que, nos solos estudados neste trabalho, a única correlação positiva estatisticamente significativa (ao nível de 1%) tenha sido obtida exatamente entre o molibdênio total e o sesquióxido de alumínio. Isso sugere que o processo de retenção do molibdênio pelos compostos de alumínio deve ser o principal mecanismo de fixação do molibdênio nos solos considerados. No entanto, os compostos responsáveis pela fixação são ainda desconhecidos.

Biogeoquímica do molibdênio

Molibdênio total. O teor de molibdênio total já permite uma divisão grosseira dos solos em deficientes e não deficientes. Se se considerarem como deficientes os solos cujo conteúdo total de molibdênio na camada superficial esteja abaixo de 1 ppm, cinco solos típicos, dentre os 11 considerados como representativos da Zona Litoral-Mata de Pernambuco, são deficientes em molibdênio. Esses solos têm menos de 1 ppm de molibdênio na camada superficial.

Os seis solos restantes, os Podzólicos Vermelho-Amarelo de Goiana, Moreno e Água Preta, o Brunizem Avermelhado de Nazaré da Mata, o Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico de Paudalho e o Latossolo Vermelho Distrófico de Ribeirão têm teor de molibdênio que pode ser considerado como adequado.

O teor de molibdênio total na camada arável dos solos estudados, com exceção do Podzólico Vermelho-Amarelo de Moreno, é de valor tão baixo que parece lícito concluir que a adição de calcário não oferece perigo algum de indução de toxidez de molibdênio para os animais. Isso é muito importante, desde que para solos relativamente ácidos, como esses, a adição de calcário deve melhorar bastante sua produtividade. Essa prática tem ainda, adicionalmente, a vantagem de liberar parte do molibdênio retido no solo em forma não assimilável para as plantas.

Constitui fato muito conhecido o de que a simples aplicação de calcário em vários tipos de solos ácidos foi capaz de corrigir deficiências de molibdênio (BUCKMAN & BRADY 1974, HAGSTRON & BERGER 1965). MITCHELL (1965) reporta que, em decorrência da redução da acidez do solo de pH 5 a pH 7 por adição de calcário a absorção

de molibdênio pelas plantas pode aumentar 10 vezes.

Em algumas áreas deficientes, uma pesada aplicação de calcário é capaz de aumentar a disponibilidade de molibdênio para nível satisfatório, ao passo que em áreas com conteúdo de molibdênio relativamente elevado pode aumentar a absorção das plantas a nível perigoso para o gado.

A adição de calcário pode aumentar a quantidade de molibdênio disponível por um mecanismo de troca de íons e pela elevação do pH para nível em que a ferrimolibdita (e possivelmente outros compostos) se decompõe, desprendendo inclusive o molibdênio retido de forma não trocável.

O aumento da disponibilidade de molibdênio pela calagem dos solos deve ser levado em conta na planificação dos experimentos de adubação. Talvez, muitos dos fracassos desses experimentos, levados a efeito com fórmulas completas de adubação, nos quais se adicionaram simultaneamente calcário e sais de molibdênio, possam ser atribuídos a esse fato.

Molibdênio disponível. A fim de determinar o molibdênio considerado como assimilável pelas plantas, analisou-se o molibdênio extraído por uma solução ácida (pH 3,3) de ácido oxálico-oxalato de amônio. A escolha recaiu sobre esse método (Método de GRIGG 1953) porque ele foi utilizado em numerosos experimentos que têm sido conduzidos em vários países nos últimos anos. Esses experimentos demonstraram convincentemente que pode ser obtida correlação muito boa entre a resposta das plantas e o molibdênio extraído no método de Grigg. Neste trabalho, o molibdênio chamado disponível ou solúvel é sempre aquele extraído pela solução ácida de oxalato de amônio.

O conteúdo médio de molibdênio solúvel na camada superficial dos solos estudados variou de traços (< 0,01 ppm) a 0,12 ppm. A média para todos os solos é de 0,07 ppm. Não foi possível verificar correlações entre o molibdênio trocável e a argila, a matéria orgânica e o teor de sesquióxido (Tabela 3).

Tampouco encontrou-se correlação entre o molibdênio trocável e pH dos solos. É possível que a pH maiores do que 6,0 exista uma correlação positiva entre essas duas variáveis (GUPTA & MUNRO 1969). Mas na faixa de acidez dos solos considera-

dos, o efeito do pH sobre a disponibilidade do molibdênio parece ser desprezível. De fato, para os solos estudados, o coeficiente de correlação obtido entre o pH e o molibdênio solúvel (-0,1426) não tem significação estatística. WOODSWORTH (1971) encontrou que a influência do pH na mobilidade do molibdênio, na faixa de acidez dos sedimentos de British Columbia, nos quais o pH varia de 5,5 a 6,5 pode ser considerada como negligenciável em uma primeira aproximação.

De acordo com GRIGG (1953), solos com pH abaixo de 6,3 provavelmente respondem à adubação com molibdênio se o conteúdo do metal extraído pelo oxalato for inferior a 0,14 ppm. DAVIES (1956) encontrou que uma boa previsão pode ser feita pela modificação dos níveis críticos de acordo com o pH. Com o pH a 5,0, o nível da resposta foi de 0,20 ppm. Com o pH a 6,5, o teor crítico já foi muito menor, situando-se em torno de 0,05 ppm.

Mais recentemente, HAGSTRON & BERGER (1965) mostraram que experimentos conduzidos em casa de vegetação indicam, como ponto no qual ocorrem deficiências no alho, a concentração de molibdênio de 0,1 a 0,2 ppm na parte aérea da planta. Segundo esses autores, acredita-se que, em solos com pH a 5,7, o nível no qual ocorrem deficiências é aproximadamente de 0,16 ppm de molibdênio extraível pela solução de ácido oxálico-oxalato de amônio.

Verifica-se, portanto, que os níveis fornecidos pelos diversos autores, utilizando o método de Grigg, são bastantes concordantes. Se se considerarem esses níveis como válidos, todos os solos estudados, com exceção do Bruno Não Calcico de Timbaúba, são deficientes (Tabela 1). Esse solo, cuja camada superficial tem pH 5,9 e conteúdo de molibdênio extraível pelo oxalato de 0,11 ppm, pode ser considerado como situado no limite de deficiência. Deve-se chamar a atenção para o fato de que, neste solo, o molibdênio total se situa abaixo do limite de deficiência (1 ppm). Portanto, a reserva do elemento é bastante baixa. Caso venham a ser cultivados intensamente, é provável que se desenvolvam sintomas de carência nas plantas sensíveis.

É importante salientar que alguns solos estudados foram classificados como deficientes tendo em vista seu pH. Desde que o teor de molibdênio total

dos Podzólicos Vermelho-Amarelo de Goiana, Água Preta e Moreno e dos Latossolos Vermelho-Amarelo Distróficos de Paudalho e Ribeirão é igual ou superior a 1 ppm, é de se esperar que a simples calagem desses solos resolva o problema de deficiência. Mesmo quanto ao Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico de Ribeirão, cujo conteúdo do molibdênio total no horizonte superior é de 0,97 ppm, isto é, situa-se no limite que leva um solo ser considerado como deficiente, pode-se supor que a calagem seja capaz de resolver o problema; visto que a concentração de molibdênio em seu horizonte B₁ é de 2,58 ppm, o suprimento adequado de molibdênio parece estar assegurado. Devido a isso, esse solo foi enquadrado entre os que contêm reserva potencial adequada de molibdênio.

Talvez o mesmo aconteça com o Brunizem Avermelhado de Nazaré da Mata. O conteúdo total de molibdênio desse solo é relativamente elevado. No entanto, a pequena quantidade desse elemento existente em forma solúvel faz suspeitar que ele não será facilmente mobilizado com a calagem.

Quanto ao Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico de Paudalho, é de se esperar que a calagem libere quantidade suficiente de molibdênio. No entanto, como o conteúdo de molibdênio na camada superficial se encontra no limite de deficiência e, nas duas camadas imediatamente subjacentes, abaixo desse limite, pode-se prever a possibilidade de aparecerem doenças de carência no caso de serem esses solos cultivados intensamente.

Os quatro tipos de solo restantes, a Terra Roxa Estruturada Eutrófica de Aliança, a Terra Roxa Estruturada Distrófica do Cabo e os Podzólicos Vermelhos-Amarelos de Quipapá e Barreiros são definitivamente deficientes. Para esses solos é recomendada adubação com molibdênio.

Da discussão acima resulta claro que a adição de calcário deverá ter efeito muito benéfico nesses solos, pois para alguns deles o conteúdo total de molibdênio é considerado suficiente e a simples calagem pode provavelmente liberar quantidade de molibdênio adequada para as plantas. Essa deve ser a explicação para o fracasso de inúmeros experimentos de adubação com molibdênio realizados empiricamente no passado, sem qualquer consideração pelo conteúdo já existente no solo.

Deve ser despertada a atenção para o fato de

que é possível que a simples adubação com fosfato que contenha teor apreciável de molibdênio possa, em alguns casos, suprir a deficiência dos solos. Embora nem todo o molibdênio contido nos fosfatos seja assimilável pelas plantas, a quantidade desse nutriente a ser adicionada aos solos carentes é geralmente bastante baixa, exceto para culturas exigentes como, por exemplo, alface, couve-flor e brócolis. Para o tomate, a quantidade requerida é de cerca de 72 gramas de óxido de molibdênio por hectare (BEAR 1951). Aplicações diminutas como 7 g de MoO₃ por hectare têm sido descritas como suficientes para aumentar a produção de alho na Austrália (HAGSTRON & BERGER 1965).

Numerosos experimentos demonstraram que o molibdênio na dieta dos ruminantes pode exercer profundo efeito no metabolismo do cobre. Por exemplo, sabe-se, desde há bastante tempo, que, quando as ovelhas utilizam pastagens com conteúdo de molibdênio muito baixo (menos de 0,1 ppm na matéria seca), o cobre rapidamente se acumula no fígado. Isso pode resultar em envenenamento crônico por cobre e subseqüentemente morte do animal. Por outro lado, sob certas condições em que a dieta contém 5 ppm de molibdênio, as ovelhas podem desenvolver deficiência de cobre (DICK 1956). Teores elevados de molibdênio têm sido provados como tóxicos não só para ruminantes como também para aves.

Os estudos dos efeitos da deficiência ou do excesso de molibdênio no solo sobre a saúde do homem são muito mais complexos do que para o caso dos animais. Por exemplo, a validade das correlações entre a geoquímica da área e a saúde e doença dos habitantes pode depender da proporção em que o alimento de origem local faça parte de sua dieta.

Recentemente, a Geological Society of America efetuou um simpósio com o propósito específico de mostrar que a química das rochas, solos, plantas e água, em um ambiente geográfico particular, pode ser relacionada, direta ou indiretamente, a doenças do homem e dos animais. Nesse simpósio foram apresentadas evidências da correlação entre o molibdênio no solo e prevaletimento da cárie dentária e entre a deficiência desse metal no solo e a incidência de câncer do esôfago (FURST 1971, TOURTELOT 1971).

Pelos motivos acima expostos, a adubação dos solos estudados, com molibdênio deve ser efetuada com extrema cautela, principalmente no caso das pastagens. HOROWITZ & DANTAS (1973a), mostraram, por exemplo, que o Brunizem Avermelhado de Nazaré da Mata, o Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico de Paudalho, o Podzólico Vermelho-Amarelo de Moreno e o Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico de Ribeirão são deficientes de cobre. Incidentalmente, todos esses solos são também deficientes de molibdênio. A adição de molibdênio a esses solos, sem levar em conta a deficiência de cobre, muito provavelmente provocaria perturbação ainda maior no equilíbrio dos elementos nutrientes.

Na Fig. 2 estão delineadas, em primeira aproximação, as áreas onde existe a probabilidade de ocorrer deficiência de molibdênio, e na Fig. 3 as áreas onde essa deficiência poderá talvez ser superada simplesmente mediante a adição de calcário.

É óbvio que não se pretende que todas as partes das áreas assinaladas na Fig. 2 como carentes ou não de molibdênio, o sejam necessariamente. O número de dados obtidos não justificaria essa previsão. Tampouco, a adição de calcário nas áreas definidas da Fig. 3 deve, em todos os casos, resolver as possíveis deficiências. O propósito dessas figuras é apenas chamar a atenção para o fato de que tais carências têm probabilidade de ocorrer e que a calagem e/ou a adição de fosfatos talvez seja, em certos casos, suficiente para remediá-las. A palavra final caberá à experimentação de campo.

Finalmente, resultariam muito interessantes trabalhos que tentassem correlacionar saúde e doença das populações e dos animais domésticos com o conteúdo dos elementos menores do solo. Essas correlações devem ser particularmente interessantes nas áreas carentes. A esse respeito, resultados importantes talvez pudessem ser obtidos pelo estudo em regiões como Nazaré da Mata, por exemplo, onde os solos, em maioria, são aparentemente deficientes não só em molibdênio mas também em zinco, cobre, manganês e cobalto (HOROWITZ & DANTAS 1966, 1968, 1973a, b).

Não foi possível ainda ao autor verificar a existência dessas correlações. Apesar do esforço dispendido em obter alguma informação, não foram encontrados trabalhos a respeito, nem se obteve

qualquer dado em inquirições feitas a pesquisadores envolvidos com o problema.

Estudos aprofundados sobre as correlações entre os elementos menores dos solos, as deficiências das plantas cultivadas na zona e a saúde e doença dos rebanhos e dos habitantes da região constituem campo de pesquisas fascinante e compensador, cuja importância o autor não saberia exagerar.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos suportam as seguintes conclusões:

1. A geoquímica do molibdênio nos solos da Zona Litoral-Mata de Pernambuco é a dos íons HMoO_4^- e MoO_2^+ ; o primeiro é o íon dominante; o ambiente redutor para a formação do cátion é proporcionado pela matéria orgânica do solo;
2. O molibdênio nos solos estudados exhibe clara tendência a se concentrar no horizonte B, arrastado mecanicamente com a fração fina do solo; a distribuição do molibdênio no perfil dos solos é regulada primordialmente pela adsorção do HMoO_4^- pelos colóides do solo, principalmente pelos compostos de alumínio e do MoO_2^+ pela matéria orgânica.
3. O conteúdo de molibdênio do solo guarda pouca ou nenhuma relação com a quantidade do elemento na rocha originária;
4. Os solos estudados são, em maioria, perfeitamente normais no que se refere ao conteúdo de molibdênio; a maior proporção de molibdênio permutável encontra-se no horizonte superficial, provavelmente adsorvida à matéria orgânica do solo;
5. O principal mecanismo de retenção do molibdênio nos solos considerados é o da adsorção pelos compostos de alumínio; a adsorção pelos minerais argilosos e pelos óxidos e hidróxidos de ferro é de importância secundária;
6. Todos os solos da Zona Litoral-Mata de Pernambuco, com exceção do Bruno Não Cálculo de Timbaúba, têm teor de molibdênio solúvel (em solução ácida de oxalato de amônio) abaixo do nível crítico estabelecido para que um solo seja considerado como deficiente, quando se leva em conta o pH; o Bruno Não Cálculo de Timbaúba se situa no limite de deficiência;

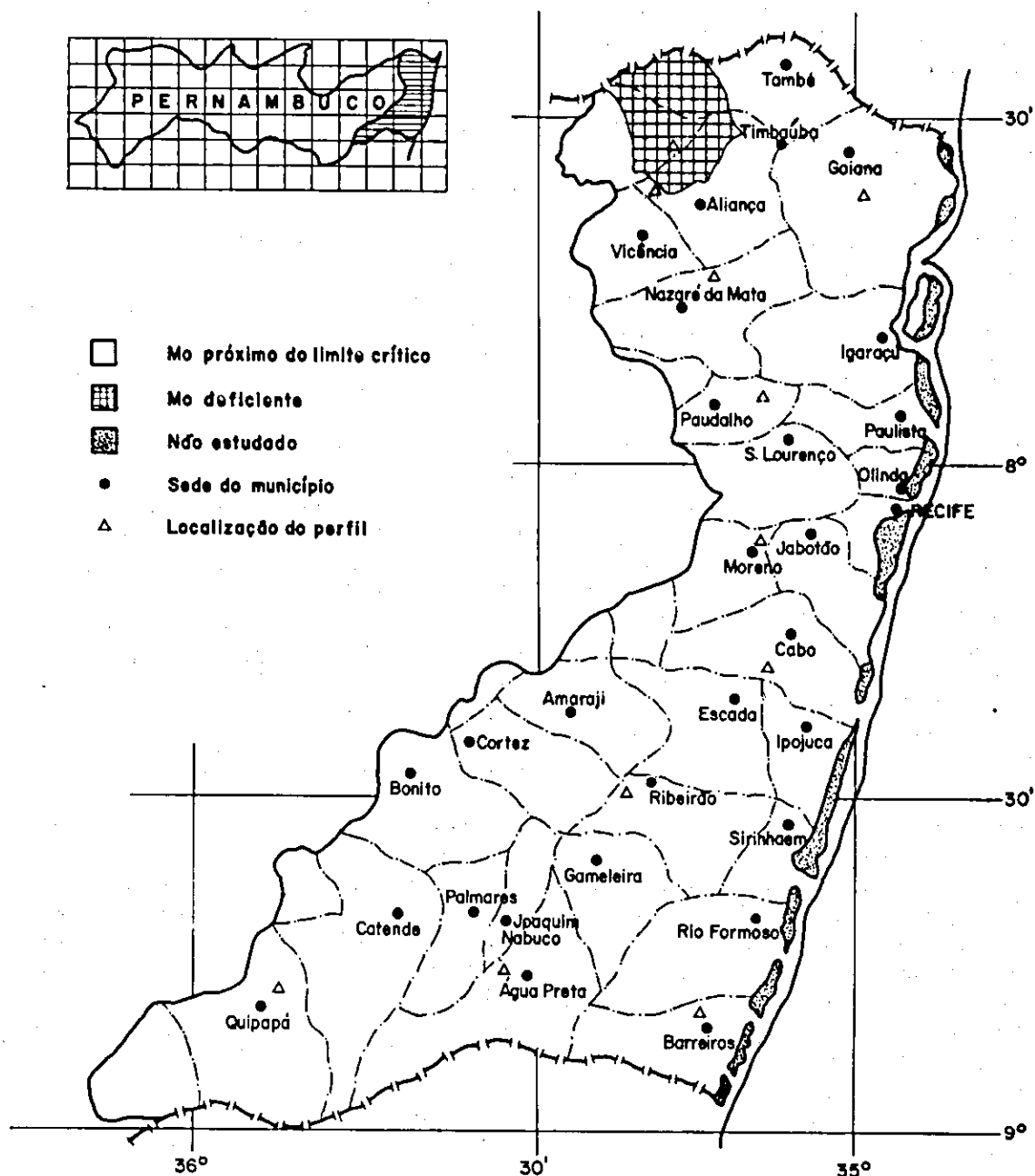


Figura 2 – Representação aproximada de áreas da zona Litoral-Mata de Pernambuco relativamente ao suprimento de molibdênio assimilável pelas plantas.

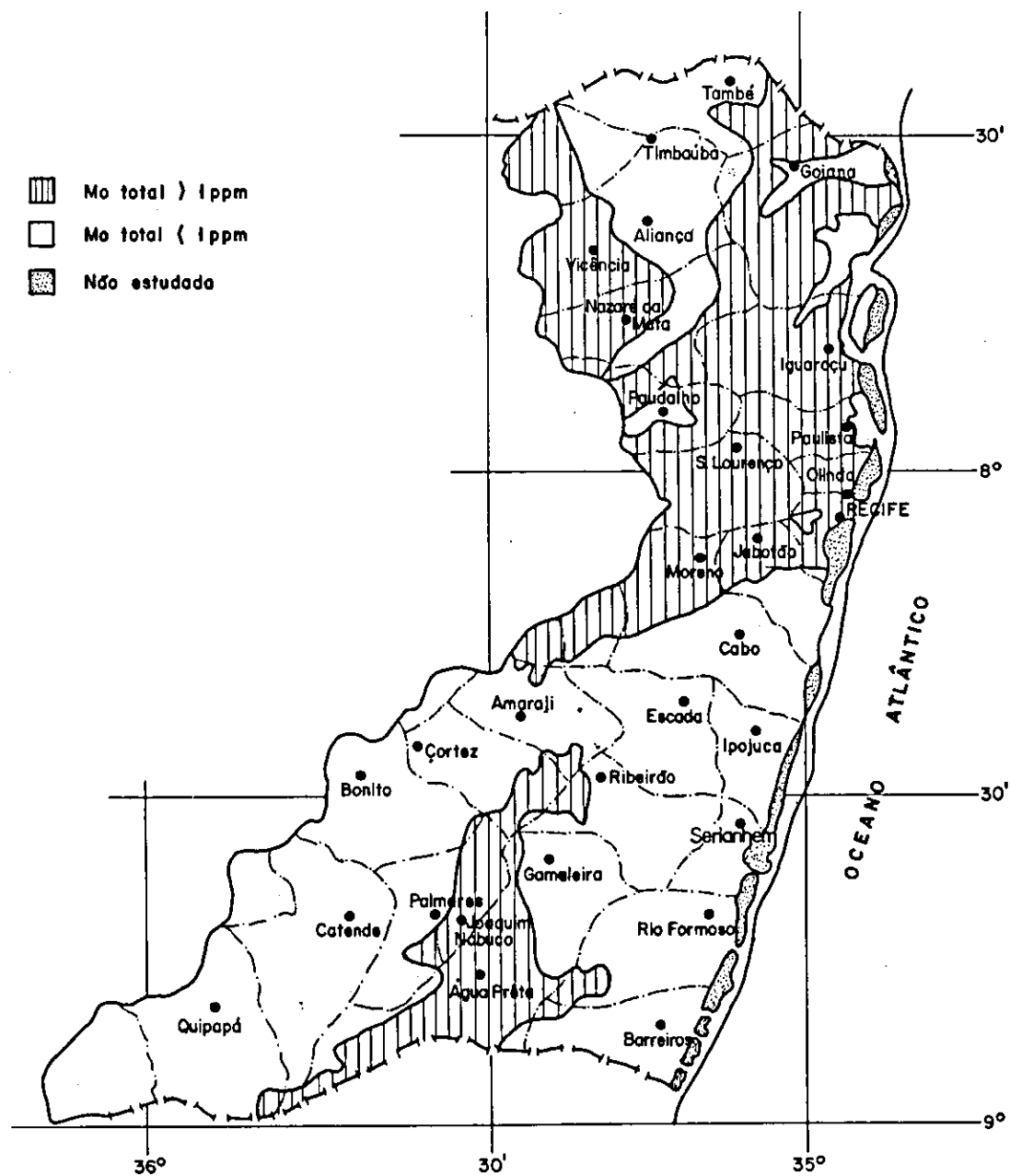


Figura 3 – Demarcação aproximada de áreas da zona Litoral-Mata de Pernambuco relativamente ao suprimento potencial de molibdênio.

7. O conteúdo total de molibdênio de sete dos solos típicos considerados permite prever que a simples adição de calcário pode ser capaz de resolver os problemas de deficiência; esses solos são os Podzólicos Vermelho-Amarelo de Goiana, Moreno e Água Preta, o Brunizem Avermelhado de Nazaré da Mata, os Latossolos Vermelho-Amarelo Distróficos de Paudalho e Ribeirão e o Bruno Não Calcíco de Timbaúba;

8. Os quatro solos típicos restantes, Terra Roxa Estruturada Eutrófica de Aliança, Terra Roxa Estruturada Distrófica de Cabo e Podzólicos Vermelho-Amarelos de Quipapá e Barreiros, são definitivamente deficientes de molibdênio; para esses solos, a adubação com molibdênio pode ser recomendada.

REFERÊNCIAS

- BEAR, F.E. Chemistry of the soil. New York, Reinhold, 1965. 51p.
- . Hunger signs in crops. Washington, D.C., American Society of Agronomy and the National Fertilizer Association, 1951. 390 p.
- BERTINE, K.K. The marine geochemical cycle of chromium and molybdenum. Yale, Yale University, 1970. Thesis.
- BRADFORD, G.R.; PRATT, P.E.; BAIR, F.L. & R. GOULBEN, B. Separation and determination of total Al, Mg, Ni, Co, Cu, Fe, Mo and Zn in soils. Soil Sci., 100:309-18, 1965.
- BRASIL. Ministério da Agricultura. Divisão de Pesquisa Pedológica. Levantamento exploratório - Reconhecimento de solos do Estado de Pernambuco; descrição de perfis de solos de análises. Recife, MA/DNPEA/SUDENE/DRN, 1972. 354p. (Série Pedologia, v.2 n.14; Boletim Técnico, 26)
- BUCKMAN, O. & BRADY, N.C. Natureza e propriedade dos solos. Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 1974. 594 p.
- BRUNDIN, H.H. & NAIRIS, B. Alternative sample types in regional geochemical prospecting. J. Geochem., 1:7-46, 1972.
- DAVIES, E.B. Factors affecting molybdenum availability in soils. Soil Sci., 81:209-21, 1956.
- DICK, A.T. Molybdenum in animal nutrition. Soil Sci., 81:229-42, 1956.
- FIELDS, M. & PERROT, K.W. The nature of allophane in soils. 3 rapid field and laboratory test allophane. J. Sci. Tech., New Zealand, 9:623-9, 1966.
- FURST, A. Trace element related to specific chronic diseases; cancer. In: CANNON, H.L. & HOPPS, H.C., ed. Environmental geochemistry in health and disease. Boulder, U.S.A., The Geological Society of America, 1971. p.109-30.
- GEBHARDT, H. & COLEMAN, N.T. Anion adsorption by allophanic tropical soils. II. Sulfate adsorption. III. Phosphate adsorption. Soil Sci. Amer. Proc., 38:259-66, 1974.
- GRIGG, J.L. Determination of the available molybdenum of soils. J.Sci. Tech., New Zealand, 34:405-14, 1953.
- GUPTA, U.C. & MUNRO, D.C. Influence of sulfur, molybdenum and phosphorus on chemical composition and yields of brussels sprouts and of molybdenum on sulfur content of several plant species grown in the greenhouse. Soil Sci., 107:114-8, 1969.
- HAGSTRON, G.R. & BERGER, K.C. Molybdenum deficiencies in Wisconsin soils. Soil Sci., 100:52-6, 1965.
- HOROWITZ, A. & DANTAS, H.S. Geoquímica dos elementos menores nos solos de Pernambuco. I. Manganês na zona da Mata e Sertão. Pesq. agropec. bras., 1:383-90, 1966.
- . Geoquímica dos elementos menores nos solos de Pernambuco. II. Cobalto na zona Litoral-Mata. Pesq. agropec. bras., Sér. Agron., 3:173-82, 1968.
- . Geoquímica dos elementos menores nos solos de Pernambuco. III. Cobre na zona Litoral-Mata. Pesq. agropec. bras. Sér. Agron., 8:169-76, 1973.
- . Geoquímica dos elementos menores nos solos de Pernambuco. IV. Zinco na zona Litoral-Mata. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DO SOLO, 14., Santa Maria, RS, 1973.
- . & GOMES, I.F. Observações sobre algumas argilas dos solos da zona Litoral-Mata de Pernambuco. Pesq. agropec. nord., 3(2):79-83, 1971.
- JACKSON, M.L. Soil chemical analysis. New York, Prentice-Hall, 1958. 290 p.
- JOHNSON, C.M. Molybdenum. In: CHAPMAN, H.D., ed. Diagnosis criteria for plants and soils. California, University of California, 1966. p. 286-301.
- JONES, L.P.H. Solubility of molybdenum in simplified systems and aqueous soil suspensions. J. Soil Sci., 8:313-27, 1957.
- KRAUSKOPF, K.B. Geochemistry of micronutrients. In: SOIL SCIENCE OF AMERICA, ed. Micronutrients in agriculture. Wisconsin, U.S.A., 1972. p. 7-40.
- MITCHELL, R.L. Trace element. In: BEAR, F.E., ed. Chemistry of the soil. New York, Reinhold, 1965 p. 320-68.
- SANDELL, E.B. Colorimetric determination of traces of metals. New York, Interscience, 1965. p. 640-64.
- THOMPSON, L.M. El suelo y su fertilidad. Zaragoza, Riverte, 1965. 470 p.
- Pesq. agropec. bras, Brasília, 13 (Nº 1): 73-91, 1978

TOURTELOT, H.A. Chemical composition of rock types as factors in our environment. In: CANNON, H.L. de.

Environmental geochemistry in health and disease. Boulder, U.S.A., The Geological Society of America, 1971. p. 13-29.

VINOGRADOV, A.P. The geochemistry of rare and dis-

persed chemical elements in soils. New York, Consultant Bureau, 1959. 209 p.

WOODSWORTH, G.J. A geochemical drainage survey and its implications for metallogenesis in Central Coas. Econ. Geol. Mountains, British Columbia, 66:1104-20.

ABSTRACT.- THE GEOCHEMISTRY OF MOLYBDENUM IN THE COASTAL AREA SOILS OF THE STATE OF PERNAMBUCO, BRAZIL

Eleven soil profiles of the typical soils of the region known as "Zona Litoral-Mata" of the State of Pernambuco were studied. The amount of molybdenum in the surface horizons ranges from 2.13 to 0.06 ppm with an average of 0.90 ppm. Most of the soils are perfectly normal in respect of molybdenum content. The largest proportion of exchangeable molybdenum is found in the surficial horizon, probably adsorbed by the soil organic matter. By taking into account the pH and the extractable molybdenum, the soils studied were classified into two groups: 1. Deficient soils and 2. Borderline soils.

Index terms: geochemistry, soils chemistry, soil fertility, minor elements, molybdenum.