

AIRTON LUIZ BORTOLUZZI

**DINÂMICA DE FERRO E FÓSFORO EM SOLOS
INUNDADOS: EFEITOS DA ADIÇÃO DE FONTES
DE CARBONO E FERRIHIDRITA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2003

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

Bortoluzzi, Airton Luiz, 1954-
B739d Dinâmica de ferro e fósforo em solos inundados :
efeitos 2003 da adição de fontes de carbono e ferrihidrita /
Airton Luiz Bortoluzzi. – Viçosa : UFV, 2003
112p. : il.

Orientador: Jaime Wilson Vargas de Mello
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Viçosa

1. Solos - Adsorção de fósforo. 2. Solos - Teor de ferro.
3. Solos - Umidade. 4. Solos - Fertilidade. I. Universidade
Federal de Viçosa. II. Título.

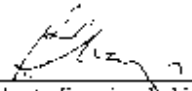
CDD 19.ed. 631.4
CDD 20.ed. 631.4

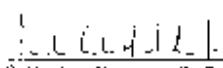
AIRTON LUIZ BORTOLUZZI

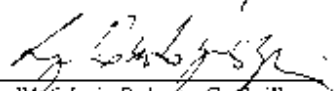
**DINÂMICA DE FERRO E FÓSFORO EM SOLOS INUNDADOS: EFEITOS DA
ADIÇÃO DE FONTES DE CARBONO E FERRIHIDRITA**

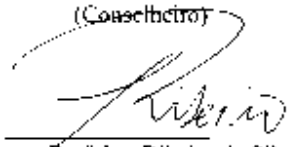
Tese apresentada à Universidade Federal
de Viçosa, como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Solos e
Nutrição de Plantas, para a obtenção do título
"Doctor Scientiae".

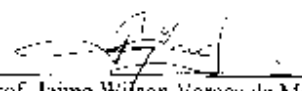
APROVADA: 26 de fevereiro de 2003


Prof. Roberto Ferreira de Novais
(Conselheiro)


Prof. Carlos Ernesto G. R. Schaefer
(Conselheiro)


Prof. Luiz Roberto G. Guilherme


Prof. Ivo Ribeiro da Silva


Prof. Jaime Wilson Vargas de Mello
(Orientador)

BIOGRAFIA

AIRTON LUIZ BORTOLUZZI, filho de Samuel Michel Bortoluzzi e Elena Maria Bortoluzzi, nasceu em 22 de março de 1954, no município de Santa Maria, Rio Grande do Sul.

Em julho de 1980, graduou-se em Agronomia pela Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS.

De 1980 a 1990, realizou trabalhos de Assistência Técnica e Extensão Rural na Emater-RS, Emater-PR e Cooperativa Agropecuária União, Ubatã, PR.

Em 1991, iniciou o Curso de Pós-graduação, em nível de Mestrado, em Biodinâmica do Solo, na Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS.

Em 1995, ingressou como professor de Agricultura na Escola Agrotécnica Federal de Sombrio, Santa Rosa do Sul, SC.

Em março de 1997, iniciou o Curso de Pós-Graduação, em nível de Doutorado, em Solos e Nutrição de Plantas, na Universidade Federal de Viçosa.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa – UFV e ao Departamento de Solos desta Universidade pela oportunidade e pelo apoio oferecidos.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos concedida.

Ao meu pai Samuel Michel Bortoluzzi, à minha mãe Elena Maria Bortoluzzi (in memorian) e aos irmãos Vera Maria Bortoluzzi, João Pedro Bortoluzzi, Paulo André Bortoluzzi e José Antônio Bortoluzzi pelo apoio e pela compreensão.

À minha esposa Roseli Lopes da Costa Bortoluzzi, pela amizade, pelo companheirismo, pelo incentivo e pela compreensão nos momentos mais difíceis desta caminhada.

À Escola Agrotécnica Federal de Sombrio, Santa Rosa do Sul, SC, e a sua direção pela oportunidade e incentivo na realização do curso.

Ao Professor e Diretor Geral da Escola Agrotécnica Federal de Sombrio Luiz Carlos Minussi pelo incentivo durante as fases difíceis na realização deste curso e pela visão de futuro na formação de recursos humanos.

Ao orientador e amigo Jaime Wilson Vargas de Mello pela orientação, pelo incentivo, pela confiança, pela amizade e pelas leituras críticas, sugestões e discussões durante a realização deste trabalho.

Aos conselheiros Carlos Ernesto R. Schaefer, Eduardo de Sá Mendonça e Roberto Ferreira Novais pelas orientações e pelos questionamentos que contribuíram em muito para a melhoria no entendimento deste trabalho.

Aos professores Liovando Marciano da Costa, Carlos Ernesto R. Schaefer e Roberto Ferreira Novais pela paciência, incentivo, discussão e melhoria das idéias apresentadas.

Aos membros da banca examinadora, Roberto Ferreira Novais, Luiz Roberto Guimarães Guilherme, Carlos Ernesto R. Schaefer e Ivo Ribeiro da Silva, pelas valiosas sugestões e correções, que muito contribuíram para a melhoria da apresentação deste trabalho.

Ao professor Víctor Hugo Alvarez V., pela orientação nas análises estatísticas e em parte deste trabalho.

Ao colega de curso Marcos Agostini Valle, pela orientação e pelo auxílio na realização das análises estatísticas.

Ao amigo José Roberto de Freitas, pelo incentivo e pelo precioso trabalho de formatação desta tese.

À amiga Júnia J.N. Santos, pelos trabalhos finais de correção do texto desta tese.

Aos funcionários do Departamento de Solos Carlos Henriques, Brás, Carlos Fonseca, Lula, Geraldo Robésio, Sônia e Zélia, pelo apoio, pela amizade e pelo incentivo durante a realização deste curso.

Aos alunos Cristiane Pereira de Assis e Antônio Cláudio do curso de Agronomia, e Alessandra do curso de Engenharia Ambiental, pelo apoio, pelo esforço, pelo incentivo e pela amizade na realização dos trabalhos laboratoriais.

Ao amigo e colega Rui de Castro Pilar, contemporâneo de doutoramento em Zootecnia pela UFLA, pelo incentivo e amizade durante esta caminhada.

Às amigas e colegas do curso de Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas Ecila e Deise, pelas orientações, pelo incentivo e pela amizade.

CONTEÚDO

	Página
RESUMO	viii
ABSTRACT	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. Alterações nos solos e sedimentos afetados pelo excesso de água, provocadas pela entrada de partículas minerais e orgânicas	5
2.2. Alterações na reatividade da matriz de Fe em solos submetidos a períodos curtos de anaerobiose	6
2.3. A dissolução redutiva e não redutiva de minerais nos solos e sedimentos ..	8
2.4. Aumento na capacidade de adsorção de fosfatos durante a inundação e a sua diminuição em amostras secas: evidências da abertura e fechamento do sistema solo	11
2.5. Dinâmica de P quando fontes solúveis de P são aplicadas no momento da inundação	14
2.6. Participação do P orgânico nos ecossistemas	15
2.7. Interferências dos materiais orgânicos e inorgânicos em suspensão nas determinações de P solúvel	16
3. MATERIAL E MÉTODOS	18
3.1. Caracterização das amostras dos solos	20
3.2. Obtenção do extrato de substâncias húmicas	21

3.3. Obtenção de ferrihidrita sintética	21
3.4. Fonte de carbono orgânico	22
3.5. Experimentos conduzidos	22
3.6. Análise estatística	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1. Experimento 1 - Dinâmica de Fe e P na solução do horizonte B de um LVAd, pobre em MO, como variável da adição de um extrato de substâncias húmicas (ESH) e de uma fonte de carbono – palha de capim elefante (FCO), em condições de inundação	28
4.1.1. Dinâmica de Fe em solução	28
4.1.2. Dinâmica de fósforo inorgânico em solução(Pi)	36
4.1.3. Dinâmica de P total (Pt) e P orgânico (Po) na solução do solo	44
4.1.4. Adsorção de P em amostras secas ao final do período de inundação	57
4.2. Experimento 2 - Dinâmica de Fe e P na solução de um Gleissolo Háplico Tb distrófico (GXbd-1) como variável da adição de ESH e de ferrihidrita, em condições de inundação	61
4.2.1. Dinâmica de ferro em solução (Fe)	61
4.2.2. Fósforo inorgânico na solução (Pi)	67
4.2.3. Adsorção de P estimada por P remanescente em amostras saturadas e secas no final do período de inundação em função de ESH e ferrihidrita	71
4.3. Experimento 3 - Dinâmica de Fe e P na solução (Fe e Pi) de um Gleissolo Háplico Tb distrófico (GXbd-2), pobre em MO, como variável da adição de extrato de substâncias húmicas (ESH), em condições de inundação	76
4.3.1. Dinâmica de ferro (Fe) e fósforo inorgânico (Pi) na solução solo	76
4.3.2. Adsorção de P estimado por P remanescente em amostras secas e saturadas do final do período de inundação em função da adição de ESH	79
4.4. Experimento 4 - Dinâmica de Fe e P na solução de um Gleissolo Háplico Tb distrófico (GXbd-3), rico em Feo e resíduos vegetais, como variável da adição de extrato de substâncias húmicas (ESH), em condições de inundação	80
4.4.1. Dinâmica de ferro e fósforo em solução em função da adição de ESH	80
4.4.2. Adsorção de P estimado por P remanescente (Prem) em amostras secas e em amostras saturadas do final do período de inundação, em função da adição de ESH	84

4.5. Experimento 5 - Dinâmica de Fe e P em solução de um Gleissolo Melânico Háplico distrófico (GMd), pobre em Fe(III) livre, como variável da adição de ferrihidrita, em condições de inundação	85
4.5.1. Dinâmica de Fe e P em solução	85
4.5.2. Adsorção de P em amostras saturadas e secas em função de ferrihidrita e Fe-oxalato	90
4.6. Experimento 6 - Dinâmica de ferro e fósforo na solução de um Organossolo Háplico sáprico (Oxs), rico em substâncias húmicas e resíduos vegetais e pobre em Fe(III) livre, como variável da adição de ferrihidrita, em condições de inundação	91
4.6.1. Adsorção de P nas amostras saturadas e secas em função de ferrihidrita e de Fe-oxalato	95
5. RESUMO E CONCLUSÕES	96
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

RESUMO

BORTOLUZZI, Ailton Luiz, D.S., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2003.
Dinâmica de Ferro e Fósforo em Solos Inundados: Efeitos da Adição de Fontes de Carbono e Ferrihidrita. Orientador: Jaime Wilson Vargas de Mello.
Conselheiros: Carlos Ernesto R.G. Schaefer, Eduardo de Sá Mendonça e Roberto Ferreira de Novais.

Em estudo conduzido em casa de vegetação, objetivou-se estudar as alterações na dinâmica de Fe, na forma complexada (Fec) e inorgânica (Fe), e P, na forma inorgânica (Pi) e orgânica (Po), na solução de solos inundados e, as alterações na capacidade de adsorção de P, como variáveis da adição de carbono orgânico (FCO), de um extrato de substâncias húmicas (ESH) e de ferrihidrita. Foram conduzidos seis experimentos de inundação de solos em vasos. No experimento 1 estudou-se a dinâmica de Fe e P no horizonte B de um LVAd inundado, como variável da adição de ESH e FCO. O experimento constou do fatorial cinco doses de ESH e cinco doses de FCO, organizado em matriz quadrado duplo. A FCO mostrou efeito positivo nos teores de Fe em solução, enquanto o ESH apresentou um forte efeito protetor contra a redução de Fe. O experimento 2 constituiu-se do fatorial cinco doses de ESH e cinco doses de ferrihidrita, também com os tratamentos organizados em matriz quadrado duplo. O solo utilizado foi um GXbd caulínítico com baixo teor de Fe e muito baixo de MO. De modo geral, os teores de Fe e P em solução foram negativamente influenciados pelo aumento dos teores de ferrihidrita, evidenciando que os

microrganismos redutores têm seu desempenho reprimido quando a matriz de Fe é pobre em elementos essenciais ao seu crescimento. Os experimentos 3 e 4 visaram estudar as dinâmicas de Fe e P como variável de ESH em dois gleissolos (GXbd-2 e GXbd-3), o primeiro, pobre em MO e em Fe-oxalato e o segundo, rico em Fe-oxalato e em restos vegetais. Os teores de Fe em solução (Fe) foram negativamente influenciados pelo aumento nos teores de ESH. Os picos de Fe ocorreram aos 18 dias após a inundação, quando se verificaram as maiores diferenças entre os tratamentos. Os experimentos 5 e 6 visaram estudar a dinâmica de Fe e P em solução de dois solos, com elevados teores de MO inundados (GMd e OXs) como variável da adição de ferrihidrita. Em ambos, os teores de fósforo inorgânico (Pi) foram negativamente influenciados pelo aumento nos teores de ferrihidrita. Os teores de Fe foram positivamente influenciados no GMd e negativamente influenciados pelo aumento nos teores de ferrihidrita no OXs. De forma geral, a participação percentual de fósforo orgânico (Po %) foi elevada e atingiu valores de 80 a 95 % do P total em solução, especialmente após os picos de Fe verificados aos 18 dias após a inundação. A aplicação de uma fonte solúvel de P no momento da inundação evidenciou concentrações elevadas de Pi na solução do solo, que diminuíram acentuadamente nas duas primeiras semanas após a inundação. Os dados mostraram que as concentrações de Pi foram positivamente influenciadas pelo teor de ESH e negativamente influenciadas pelos teores de Fe reativo (ferrihidrita). Ao final do período de inundação, foram determinados os teores de P remanescente em amostras saturadas e secas, que mostraram valores de adsorção de P significativamente mais elevados em amostras saturadas em relação às amostras secas. De modo geral, a adsorção de P no final do período de inundação foi positivamente influenciada pelo aumento nos teores de substâncias húmicas (ESH), indicando que estas podem ser cobertas por uma matriz de Fe finamente particulada. Os estudos de P remanescente em amostras saturadas e secas do final do período de inundação sugerem uma abertura do sistema solo, ao longo do período de inundação, pela dissolução e reprecipitação de uma matriz finamente particulada e, um drástico empacotamento do sistema, com a secagem das amostras.

ABSTRACT

BORTOLUZZI, Airton Luiz, D.S., Universidade Federal de Viçosa, February of 2003. **Dynamics P and Fe in Flooded Soils: Effects Added Sources of Carbon and Ferrihydrite**. Adviser: Jaime Wilson Vargas de Mello. Committe members: Carlos Ernesto R.G. Schaefer, Eduardo de Sá Mendonça e Roberto Ferreira de Novais.

In a greenhouse study, it was aimed to study the P and Fe dynamics, in the complexed (Fec), organic (Po) and inorganic (Fe and Pi) forms, in the solution of flooded soils, as well as alterations in the P adsorption capacity in function of organic carbon (FCO), added humic substances (ESH) and ferrihydrite. Six experiments of soil flooding were carried out in pots. In the experiment 1 the P and Fe dynamics of an oxisol B horizon subjected to flooding, was as investigated after the addition of ESH and FCO. The experiment was set in a factorial with five levels of ESH and five levels of FCO, organized in Double Square matrix. FCO showed positive effect in Fe levels in solution, while ESH showed a strong protecting effect against Fe reduction. The experiment 2 was set in a factorial with five levels of ESH and five ferrihydrite levels, organized in a Double Square matrix. The used soil was a Kaolinitic Gleysol (GXbd) with low Fe and very low of organic matter contents (OM). In general, the levels of Fe and P in solution were negatively influenced by increasing ferrihydrite, evidencing that the reducers microorganisms were repressed when the iron matrix is poor in essential elements for growth. The experiments 3 and

4 sought to study the Fe and P dynamics in function of ESH in two gleysols (GXbd-2 and GXbd-3), the first, poor in OM and in Fe-oxalate and the second, rich in Fe-oxalate and in organic matter. The levels of Fe in solution (Fe) were negatively influenced by increasing levels of ESH. The Fe peaks release happened 18 days after the flood. The experiments 5 and 6 sought to study the P and Fe dynamics of two flooded soils, with high OM (GMd and OXs) in function of ferrihydrite addition. In both, the levels of inorganic P (Pi) were negatively influenced by increasing in ferrihydrite levels. The levels were positively influenced in GMd and negatively influenced by increasing ferrihydrite levels in OXs. Overall, the relative participation of organic P (Po %) was high and reached values from 80 to 95% of total P in solution, especially after the peaks of Fe observed with 18 days after the flooding. The application of a soluble source of P at the moment of the flood evidenced high concentrations of Pi in the solution of the soil that rapidly decreased in the first two weeks after the flooding. The data showed that the Pi concentrations were positively influenced by ESH levels and negatively influenced by the levels of reactive Fe (ferrihydrite). At the end of the flooding period, the remaining P (Prem) was determined in saturated and dry samples, showing values of P adsorption significantly higher in saturated samples compared with dry samples. In general, the P adsorption in the end of the flooding period was positively influenced by increasing levels of humic substances (ESH), indicating that OM particles are being covered by a fine layer of finely particulated Fe. The studies of remaining P in saturated and dry samples at the end of the flooding period suggest an opening system, along the flooding period, in which dissolution and precipitation of a finely matrix occurs, together with a drastic packing of the system following drying.

1. INTRODUÇÃO

Os óxidos e hidróxidos de Fe, devido à sua relativa abundância, governam uma série de alterações nas propriedades químicas, físicas e biológicas nos solos e sedimentos, quando da passagem de condições bem drenadas para condições de excesso de água ou de inundação.

As alterações mais significativas decorrentes das condições de anaerobiose em solos e sedimentos inundados estão diretamente ou indiretamente relacionadas à redução dos compostos de Fe. De modo geral, se aceita que os compostos mais susceptíveis à redução do Fe são os óxidos e hidróxidos amorfos ou mal cristalizados. No entanto, estudos recentes demonstraram que a taxa e a magnitude da dissolução redutiva do Fe dependem diretamente da área superficial. Isto sugere a possibilidade de transformações significativas na reatividade dos minerais de Fe, especialmente na capacidade de adsorção de fosfatos, quando solos relativamente bem drenados são inundados ou submetidos a períodos curtos e sucessivos de anaerobiose.

A oferta abundante de carbono orgânico lábil na camada superficial dos solos pode proporcionar a dissolução redutiva de Fe e Mn nos períodos chuvosos e aumentar, consideravelmente, a capacidade de adsorção de fosfatos. De fato, alguns trabalhos têm mostrado que a capacidade de adsorção de fosfatos altera-se significativamente à medida que os óxidos e hidróxidos de Fe são dissolvidos e reprecipitados em uma matriz pouco cristalina e finamente particulada em solos inundados ou afetados pelo excesso de água.

Por outro lado, a matéria orgânica depositada como capeamento hidrofóbico na superfície dos minerais pode protegê-los contra a dissolução redutiva e não redutiva. A hidrofobicidade, no entanto, não é uma propriedade estática e pode diminuir ou até desaparecer a partir do início de uma estação úmida ou de crescimento e, assim, expor gradativamente as superfícies de adsorção a partir de uma estação úmida ou de crescimento da vegetação.

A reprecipitação de minerais em uma matriz finamente particulada e a perda de hidrofobicidade da matéria orgânica a partir do início da inundação (ou de uma estação úmida) sugere que as superfícies disponíveis para adsorção são mínimas no final de uma estação seca (máximo empacotamento ou fechamento do sistema) e aumentam gradativamente a partir do início de uma estação úmida (abertura do sistema).

A capacidade de adsorção de fosfatos em amostras secas pode aumentar significativamente após um período de inundação ou de períodos curtos de anaerobiose. De certa forma, a simples secagem das amostras pode representar um drástico fechamento das superfícies de adsorção, ou seja, um empacotamento de partículas minerais e orgânicas, com a formação de capeamentos hidrofóbicos sobre as partículas e agregados minerais e organominerais, que se manifesta em acentuada diminuição na capacidade de adsorção de fosfatos, como mostram os trabalhos de Willett & Higgins (1978), Holford & Patrick (1981) e Dowling et al. (1991).

A capacidade de retenção de água e de adsorção de fosfatos são fenômenos de superfície. Assim, ambos devem aumentar consideravelmente em solos cuja hidrofobicidade diminui e os processos de dissolução e de reprecipitação de minerais, em conjunto, expõem superfícies adicionais ao longo de uma estação de crescimento.

A adição de fontes solúveis de P em solos inundados pode resultar em concentrações elevadas de P na solução do solo logo após a sua aplicação, que diminuem em curto prazo. Neste caso, a dinâmica de P em solução segue um comportamento muito diverso daquele dos ambientes naturais ou dos experimentos nos quais o P é incubado por um período suficiente para que as reações de adsorção atinjam o equilíbrio. Nestes, a dinâmica do P acompanha, com um pouco de atraso, a dissolução da matriz de Fe.

As várzeas ou terras úmidas em geral podem sofrer profundas alterações na dinâmica redox quando recebem óxidos e hidróxidos de ferro e materiais orgânicos a

partir das encostas. Os minerais de Fe podem sofrer alterações relativamente rápidas e se transformarem em uma matriz muito reativa, finamente particulada, dependendo dos ciclos de umedecimento e secagem e da oferta de energia prontamente metabolizável (carbono orgânico de labilidade elevada), sendo esta última relativamente abundante e com adição constante em solos vegetados.

Face ao exposto, podem ser sugeridas algumas hipóteses sobre a importância dos processos redox, não somente para as várzeas e terras úmidas em geral, mas, também, para os solos das encostas, onde os fluxos laterais ou subsuperficiais estão presentes, de forma ampliada na paisagem: (i) a dissolução redutiva de Fe é dependente da entrada de carbono orgânico lábil e pode ocorrer em solos com óxidos e hidróxidos de Fe considerados de alta estabilidade, como os de solos bem drenados; (ii) as substâncias húmicas como capeamentos hidrofóbicos protegem os óxidos e hidróxidos de Fe contra a dissolução redutiva; (iii) os solos se apresentam como sistemas com o máximo fechamento quando secos, de modo que, ao final de um período de inundação a adsorção de P é muito maior em amostras saturadas do que em amostras secas ao ar; (iv) a adição de uma fonte solúvel de P no momento da inundação dos solos, resulta em concentrações elevadas de P em solução, que declinam rapidamente com o tempo de inundação. Estas concentrações de P em solução são negativamente afetadas pelo aumento nas superfícies de adsorção de P e positivamente influenciadas por mecanismos de proteção da fração mineral como as assembléias minerais e organominerais e capeamentos hidrofóbicos causados pelas substâncias húmicas.

Este trabalho objetivou estudar as alterações na dinâmica de Fe e P na solução de solos inundados e, na capacidade de adsorção de P, em amostras saturadas e secas, coletadas no final do período de inundação, provocadas pela adição de um extrato de substâncias húmicas (ESH), uma fonte de carbono orgânico (FCO) e um hidróxido de ferro amorfo (ferrihidrita).

2. REVISÃO DE LITERATURA

A inundação ou a saturação de solos traz como consequência uma série de alterações químicas, físicas e biológicas, afetando a dinâmica e a disponibilidade de espécies químicas na solução do solo (Ponnamperuma, 1972), especialmente de Fe e P. Tais alterações revestem-se de grande importância para a cultura do arroz irrigado e para o meio ambiente.

As várzeas ou terras úmidas em geral são importantes filtros para elementos em solução e materiais particulados ofertados pelas posições mais elevadas da microbacia. A capacidade de filtração destes ambientes parece estar relacionada com a porção mais reativa ou finamente particulada dos óxidos e hidróxidos de Fe (Mello, 1991; Mello et al., 1998) e Al e dos aluminossilicatos amorfos.

Estudos recentes demonstraram que a taxa e a extensão da redução microbiana de Fe correlacionam-se positivamente com a superfície dos óxidos e hidróxidos de ferro (Roden & Zachara, 1996) e que não apenas os óxidos e hidróxidos de ferro amorfos ou finamente particulados podem ser reduzidos por microrganismos, mas também aqueles de elevada cristalinidade como goethita, magnetita e hematita (Lovley & Phillips, 1987; Arnold et al., 1988; Kostka & Nealson, 1995; Little et al., 1997; Zachara et al., 1998; Fredrickson et al., 1998; Dong et al., 2000).

A secagem das amostras de solos inundados representa um fechamento do sistema e se reflete na diminuição da capacidade de adsorção de P. No ambiente natural, com a drenagem, ocorre uma diminuição relativamente rápida na capacidade

de adsorção de fosfatos durante algumas semanas, seguida por um decréscimo relativamente lento e gradual que se prolonga por um período longo de tempo (Sah & Mikkelsen, 1986; Willett et al., 1988; Ferrando et al., 2002). Isto decorre de uma reorganização do sistema, que pode incluir a continuidade no crescimento de partículas minerais, na agregação de colóides minerais e orgânicos e na adsorção de ácidos orgânicos sobre as superfícies minerais expostas.

2.1. Alterações nos solos e sedimentos afetados pelo excesso de água, provocadas pela entrada de partículas minerais e orgânicas

Os solos e sedimentos inundados ou afetados pelo excesso de água na camada superficial podem estar sujeitos à adição ou perda de materiais inorgânicos e orgânicos em solução e na forma particulada, especialmente por fluxos laterais (Sommer & Schlichting, 1997; Bertsch & Seaman, 1999; Sommer et al., 2000).

As várzeas, por se situarem nas posições mais baixas da paisagem, podem receber materiais particulados, especialmente por escoamento superficial, a partir das encostas, incluindo materiais orgânicos em vários estádios de decomposição e os minerais que compõem a fração argila. Entre os óxidos e hidróxidos de ferro estão incluídos hematita e goethita, característicos de terras altas relativamente bem drenadas. Mesmo nas várzeas que permanecem a maior parte do ano saturadas ou inundadas, mas com vegetação adaptada, a entrada de oxigênio por difusão a partir da superfície e da rizosfera valida a idéia de que estes solos e sedimentos são semi-abertos para as trocas gasosas (Liesack et al., 2000; Reddy et al., 2000). Nestas condições, a ciclagem de ferro é um processo contínuo, mas com intensidade oscilante, de acordo com a oferta de carbono orgânico (fonte de e^-) e de oxigênio (oxidação). A ciclagem de ferro ocorre nas interfaces óxicas-anóxicas; ou seja, redução e oxidação ocorrem separadas por microdistâncias (Roden et al., 2001; Sobolev & Roden, 2001a,b).

Quando solos afetados pelo excesso de água recebem óxidos e hidróxidos de ferro, sua dissolução redutiva permite a reprecipitação de Fe com a incorporação de outros elementos essenciais, não essenciais e até tóxicos presentes em solução no momento da precipitação (Roden et al., 2001; Sobolev & Roden, 2001a,b). Esta reorganização na composição química dos minerais resulta da reprecipitação biótica e abiótica nas interfaces, incluindo as óxicas-anóxicas, onde diversos produtos da

dissolução de minerais são ofertados a partir dos sítios de dissolução e incorporados nas partículas minerais em crescimento (Mayer & Jarrel, 2000; Brune et al., 2000; Gunnars et al., 2002).

2.2. Alterações na reatividade da matriz de Fe em solos submetidos a períodos curtos de anaerobiose

Embora a maioria dos estudos sobre alterações redox tenha sido realizada em condições de inundação, especialmente nos solos inundados para o cultivo do arroz irrigado, surgem evidências experimentais de que estes processos também estão presentes em solos de terras altas com problemas de drenagem no perfil. Solos com camadas adensadas geneticamente ou pelo preparo do solo, ou solos rasos assentados diretamente sobre material de origem de baixa permeabilidade, podem se apresentar saturados com água nas épocas chuvosas e, portanto, em condições redutoras (Willett & Higgins, 1980; Bradley et al., 1984; Ferrando et al., 2002). Neste contexto, o suprimento continuado e abundante de carbono orgânico lábil na camada superficial dos solos (Lemieux, 1997; Lee & Pankhurst, 1992; Grayston et al., 1996) pode acelerar a dissolução redutiva de óxidos e hidróxidos de ferro (Roden et al., 2001; Sobolev & Roden, 2001a,b) e sua reprecipitação em uma matriz finamente particulada (Willett & Higgins, 1980; Bradley et al., 1984; Ferrando et al., 2002). A sua elevada superfície específica e a deposição como capeamentos sobre as partículas minerais, orgânicas e estruturais, torna esta fração muito reativa, aumentando, especialmente, a capacidade de adsorção de fosfatos. Mesmo os solos relativamente bem drenados podem apresentar gradientes acentuados na concentração de O₂, sendo comuns microzonas anóxicas de 20 mm de raio ou mais (Sextone et al., 1985; Hojberg et al., 1994; Küsel et al., 2002), que podem permitir a redução de Fe durante os períodos chuvosos.

O surgimento de camadas adensadas por práticas inadequadas de manejo do solo pode provocar a redução de Fe e Mn nas épocas chuvosas e seu transporte por fluxos laterais, podendo resultar em remoção de quantidades substanciais de ferro e manganês da camada superficial (Knapp et al., 2002) e das reservas de P associadas a estes minerais (Miller et al., 2001).

A drenagem do excesso de água por fluxo vertical, normalmente facilitada nos solos de ecossistemas naturais, devido à maior continuidade de macroporos e à

existência de galerias, permite a redução de ferro e manganês em sítios anóxicos isolados no solo. Isto minimiza os processos de redução generalizada na matriz do solo e os fluxos laterais. Esta é uma vantagem pouco estudada do sistema plantio direto, pois o uso excessivo de implementos de preparo do solo tem provocado o aparecimento de camadas adensadas, acentuando os fluxos laterais.

A manutenção do sistema de poros, devido à decomposição das raízes das culturas e, a ação da meso e macrofauna na formação de galerias, influenciam na aeração e no movimento descendente de água, que se refletem na minimização dos processos redox que, por sua vez, minimizam a formação de superfície adicional de óxidos de ferro reprecipitados sobre as superfícies minerais. Assim, os solos de ecossistemas naturais e os de plantio direto se auto-organizam, favorecendo os fluxos verticais e a drenagem do excesso de água, ao passo que, nos solos sob práticas de preparo convencional há uma desorganização do sistema, favorecendo os processos redox generalizados na matriz do solo e os fluxos horizontais de materiais particulados e em solução.

Durante os períodos em que a dissolução redutiva supera a cinética de precipitação de óxidos e hidróxidos de ferro, observam-se aumentos nos teores de P disponível, devido a sua liberação no processo de dissolução desta matriz (Mello et al., 1998; Ferrando et al., 2002). O retorno às condições de oxidação determina diminuições acentuadas nos teores de P em solução, em razão da readsorção deste nutriente sobre a matriz de Fe de baixa cristalinidade ou finamente particulada, recém precipitada. Ferrando et al. (2002) observaram que a adição de fertilizante fosfatado solúvel a solos que haviam passado por um período de anaerobiose resultou em decréscimo acentuado na absorção de P pelo azevém (*Lolium multiflorum*). Isto se explica pela adsorção de P nas superfícies altamente reativas de óxidos de Fe recentemente precipitados em relação às parcelas que não haviam passado por condições de solo com excesso de água no perfil.

A possibilidade da ocorrência de rápidas alterações na cristalinidade e reatividade dos óxidos e hidróxidos de ferro sugere que os teores de Fe reativo (Fe extraível por oxalato, Feo) ou a proporção de Fe amorfo sobre o total de óxidos de Fe (Feo/Fed) podem representar desde condições de drenagem relativamente semelhantes ao longo dos anos até mudanças acentuadas nessas condições.

2.3. A dissolução redutiva e não redutiva de minerais nos solos e sedimentos

A dissolução redutiva e não redutiva de minerais é potencializada nos microsítios de entrada de carbono orgânico lábil, visto que as populações de bactérias crescem em colônias sobre superfícies de partículas minerais (Priemé et al., 1996; Aakra et al., 2000), constituindo os chamados biofilmes (Goldstein et al., 1993; Costerton et al., 1994; Priemé et al., 1996; Aakra et al., 2000; Goldstein, 2000; Madigan et al., 2000). A maioria dos biofilmes é integrada por microrganismos heterotróficos e, portanto, dependem da entrada localizada de energia (carbono orgânico). Esta entrada de energia é determinante na estimulação microbiana, que resulta na dissolução microlocalizada de minerais, afetando diretamente a fertilidade dos solos (Banfield et al., 1999), tendo especial interesse em solos agrícolas e na recuperação de áreas degradadas.

A dissolução não redutiva da matriz de Fe pode ocorrer, por exemplo, na presença de concentrações elevadas de ácidos orgânicos na rizosfera das plantas (Hinsinger, 1998) e nos biofilmes (Goldstein et al., 1993; Costerton et al., 1994; Goldstein, 2000; Madigan et al., 2000), enquanto a dissolução redutiva de minerais contendo Fe e Mn ocorre em condições anaeróbicas (Luther et al., 1992; Roden et al., 2001).

A adição de materiais orgânicos de alta qualidade (teores elevados de carbono orgânico lábil) ao solo, sem e em combinação com fontes solúveis de P, aumentam as frações lábil e moderadamente lábil de P nas primeiras semanas após a aplicação. Os resultados indicam que a adição de fontes de carbono orgânico de labilidade elevada pode ser comparável ou mais eficiente do que a adição isolada de fontes inorgânicas de P no aumento da disponibilidade deste nutriente no solo (Nziguheba et al., 1998). A disponibilidade de P depende da dissolução de fosfatos por microrganismos, especialmente na região da rizosfera (Kirk & Saleque, 1995; Gahoonia et al., 2000; Hinsinger, 2001). Assim, solos tropicais, drenos fortes para P (Novais & Smyth, 1999), não são pobres em P, mas exigem energia (carbono orgânico de labilidade elevada) para que a cinética de dissolução seja competitiva com o dreno solo para P. Nos solos inundados, os resultados devem ser expressivos, devido à dissolução redutiva de Fe e Mn (Roden et al., 2001; Sobolev & Roden, 2001a,b), cujos teores dissolvidos estão diretamente relacionados com a liberação de Fe e P para a solução (Mello, 1991; Mello et al., 1998). Nos estudos de adsorção de P em solos submetidos

à inundação, a concentração de equilíbrio no ponto zero de adsorção de P pode aumentar em solos que receberam matéria orgânica e diminuir em solos que não receberam uma fonte de carbono orgânico lábil (Vadas & Sims, 1999). Isto sugere que, fontes de carbono orgânico de elevada labilidade acentuam os níveis de dissolução da matriz de Fe, aumentando a capacidade de adsorção de fosfatos quando da reprecipitação desta em uma matriz finamente particulada (Ferrando et al., 2002).

Nos solos e sedimentos inundados, o nível de interação entre as colônias (biofilmes) de microrganismos redutores e as partículas minerais é determinante da cinética de redução. A eficiência destas colônias na redução de Fe é determinada, principalmente, pela oferta de carbono orgânico lábil, fonte de energia para os biofilmes, e pelos elementos químicos essenciais aos microrganismos liberados durante a dissolução de minerais (Goldstein, 2000; Madigan et al., 2000). Nestes ambientes, os óxidos e hidróxidos de ferro de baixa cristalinidade ou com superfície específica elevada (finamente particulados) são preferencialmente susceptíveis à redução pelas bactérias redutoras (Tugel et al., 1986; Arnold et al., 1988; Roden & Zachara, 1996; Urrutia et al., 1998). Nos solos e sedimentos relativamente bem drenados de regiões tropicais e subtropicais, a abundância relativa de óxidos de Fe bem cristalizados acontece em virtude do seu acúmulo residual. Goethitas e hematitas, com superfícies específicas relativamente baixas, são óxidos e hidróxidos de Fe de baixa reatividade, dominantes nestes ambientes (Schwertmann & Taylor, 1989), podendo sofrer dissolução redutiva quando estes solos são submetidos à inundação ou passam por períodos curtos e sucessivos de anaerobiose (Ferrando et al., 2002).

Solos oxídicos de ambientes bem drenados normalmente apresentam estrutura bem desenvolvida, portanto, um alto grau de proteção ou baixo grau de exposição da matriz de Fe disponível para a redução microbiana. Nestas condições, a redução e a oxidação de Fe ocorrem, preferencialmente, no espaço interagregados, mais especificamente na superfície dos pedos, onde ocorre a oferta preferencial de carbono orgânico lábil e de oxigênio (por difusão).

A taxa e a extensão da redução de Fe por bactérias anaeróbias parecem aumentar linearmente com a área superficial (Roden & Zachara, 1996; Fredrickson et al., 1998). Além disso, os autores observaram que a matriz de baixa cristalinidade (finamente particulada) de Fe atinge cerca de $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sendo a mais extensivamente reduzida entre os minerais de Fe avaliados.

Segundo Kirk et al. (1998a,b), a concentração de ácidos orgânicos de baixo peso molecular é máxima junto à raiz, sendo grande parte rapidamente consumida pelos microrganismos e a restante difundida para o dreno matriz do solo. Esses autores demonstraram que parte do P solubilizado na rizosfera é drenada (difunde) para a matriz do solo [nos solos de ecossistemas tropicais, um forte dreno para P (Novais & Smyth, 1999)] e parte difunde para a superfície das raízes, onde pode ser absorvido pelas plantas. Isto sugere mecanismos de dissolução e de exaustão das reservas de P na rizosfera. Cultivares de cevada (*Hordeum vulgare* L.) com pêlos radiculares mais densos e mais longos acentuam a depleção das reservas de P fortemente adsorvido (extrator NaOH 0,1 mol L⁻¹; Hedley et al., 1982) na região da rizosfera, em relação a cultivares de cevada com pêlos radiculares menos densos e mais curtos (Gahoonia & Nielsen, 1998; Gahoonia et al., 2000). A concentração de pêlos radiculares acentua a entrada de exsudatos radiculares em um pequeno volume de solo e, em consequência, a proliferação de microrganismos responsáveis pela dissolução de fosfatos. Isto resulta em uma economia de carbono orgânico no favorecimento do dreno planta em relação ao dreno solo para P (Novais & Smyth, 1999). Além disso, o suprimento local de ácidos orgânicos de baixo peso molecular também deve aumentar o bloqueio de sítios de adsorção de P, sustentando, assim, a sua oferta em solução por períodos de tempo mais prolongados.

Os estudos de Kirk & Saleque (1995) revelaram que a solubilização na rizosfera das raízes de plantas de arroz contribui com mais de 80 % do P absorvido, sugerindo que a difusão de P da matriz da solução do solo para a rizosfera pode ser de pouca expressão. Kirk et al. (1998a,b) observaram um gradiente negativo de concentração de citrato a partir da superfície das raízes de arroz em direção à matriz do solo, indicando que esta também representa um dreno para ácidos orgânicos de baixo peso molecular.

Quando o foco teórico passa a ser a entrada de energia em pontos isolados da camada superficial dos solos vegetados, sem desconsiderar os níveis críticos dos elementos químicos essenciais à nutrição mineral (Lemieux, 1997), a forma de adição localizada assume igual ou maior importância do que as quantidades de carbono orgânico lábil introduzidas. A concentração de pêlos radiculares (Gahoonia et al., 2000), hifas dos fungos micorrízicos (Sylvia, 1999) e as raízes proteóides (Skene, 2000; Neumann & Martinoia, 2002) são exemplos desta organização que resulta na economia do carbono introduzido no solo em relação aos benefícios alcançados na solubilização de nutrientes.

Os restos vegetais representados pelas raízes mortas (ainda durante a estação de crescimento e após a morte das plantas, no caso das plantas anuais) e pela palhada representam uma fonte de matéria orgânica que, embora de labilidade inferior aos exsudatos radiculares, também governam a cadeia alimentar dos microrganismos do solo. A rota de degradação anaeróbia dos polissacarídeos contidos nos restos culturais normalmente inicia-se com a excreção de enzimas extracelulares por bactérias fermentativas capazes de hidrolisar os polissacarídeos (Chin et al., 1998; Liesack et al., 2000).

2.4. Aumento na capacidade de adsorção de fosfatos durante a inundação e a sua diminuição em amostras secas: evidências da abertura e fechamento do sistema solo

Diversos estudos têm mostrado que os teores de P recuperados por extratores ácidos diluídos diminuem com o tempo de armazenagem de amostras secas ao ar (Barrow, 1983; Bramley et al., 1992). Em amostras úmidas, uma fase relativamente curta de reações rápidas de adsorção é seguida por uma fase lenta e longa de reações entre o P e as partículas do solo (Barrow, 1983). Amostras secas ao ar não estão livres de água nos microporos (Glinski & Lipiec, 1990), sugerindo que o crescimento de partículas minerais e a deposição de moléculas orgânicas, especialmente de ácidos orgânicos ou capas hidrofóbicas, continuam ocorrendo nos microporos após a secagem ao ar. Dessa forma, mesmo após a secagem ao ar das amostras de solo, a incorporação de P deve continuar com o crescimento das partículas minerais (Mayer & Jarrell, 2000; Taillefert et al., 2000; Gunnars et al., 2002) nos microporos, especialmente de óxidos e hidróxidos de ferro e não como um processo de penetração difusiva lenta de P para o interior das partículas, conforme postulado por Barrow (1983).

A diminuição da eficiência do P adicionado ao longo do tempo de armazenagem de amostras secas ao ar representa, portanto, a fase final de fechamento do sistema solo. O fechamento ou oclusão de grande parte das superfícies de adsorção se acentua com a perda de umidade do solo até a sua secagem, devido à agregação de partículas minerais e a formação de capeamentos orgânicos hidrofóbicos sobre partículas minerais e organominerais e estruturais (Novotny & Martin-Neto, 1999; Bertsch & Seaman, 1999; Dekker & Ritsema, 2000).

A capacidade de adsorção de P nos solos e sedimentos é muito influenciada pelo regime de chuvas ou de umidade. Neste sentido, Baldwin (1996) estudou a adsorção de P em amostras de solos ou sedimentos coletadas ao longo de um transecto, desde solos bem drenados e relativamente secos, passando por solos relativamente úmidos e submetidos a ciclos de saturação ou inundação e secagem, até os submersos. A capacidade de adsorção de P foi menor nos sítios mais secos e aumentou até atingir os valores mais altos nos sítios que alternam ciclos de saturação ou inundação e secagem.

A afinidade por fosfatos em amostras de solos e sedimentos, saturados ou inundados, diminui com a exposição ao ar (Baldwin, 1996). Isto propõe que amostras saturadas, coletadas de solos ou sedimentos inundados após os picos de Fe e P em solução, representam sistemas relativamente abertos. A abertura das superfícies do sistema solo, ou seja, a ampliação das superfícies disponíveis para adsorção, é um processo que ocorre a partir do início de um ciclo de inundação, com a dissolução redutiva de Fe e Mn (Roden et al., 2001) e sua reprecipitação em uma matriz finamente particulada (Willett & Higgins, 1980; Bradley et al., 1984; Ferrando et al., 2002). A diminuição gradual do grau de hidrofobicidade das capas hidrofóbicas, a partir do início de uma estação úmida ou de inundação, também expõe gradativamente as superfícies de adsorção à dissolução redutiva pelos microrganismos redutores.

A simples exposição à atmosfera ou perda de umidade de um solo ou sedimento provoca o fechamento gradual do sistema pela perda de umidade que, abaixo de um determinado nível crítico de aproximação entre as partículas coloidais, torna estável a sua união (Novotny & Martin-Neto, 1999), ocasionando a formação de agregados de partículas minerais e organominerais e capas hidrofóbicas. As amostras secas ao ar possuem umidade nos microporos que permitem a continuidade do processo de precipitação ou crescimento das partículas minerais ou de assembléias organominerais, processo no qual P e outros elementos continuam sendo incorporados.

A diminuição nos teores de umidade do solo, durante a drenagem, aumenta a força iônica da solução e resulta na contração da dupla camada difusa, aumentando as chances de floculação (Novotny & Martin-Neto, 1999), incluído os colóides recém-formados. A drenagem ou secagem de solos inundados promove, portanto, um empacotamento do sistema (fechamento) que se reflete em diminuição drástica na capacidade de adsorção de fosfatos em relação a amostras saturadas do final do período de inundação, como discutido a seguir.

Alguns estudos sobre a dinâmica na capacidade de adsorção de fosfatos em solos inundados foram realizados em amostras saturadas (Dowling et al., 1991; Zhang et al., 1993; Phillips, 1998). Estes estudos mostraram que a capacidade de adsorção de fosfatos aumenta, até um certo limite, com o tempo de inundação. Este aumento depende das reações de dissolução e de reprecipitação de óxidos e hidróxidos de Fe. Os solos e sedimentos inundados são ambientes semi-abertos para a entrada de oxigênio. Nestes, a cinética de reprecipitação de Fe está diretamente ligada à entrada de oxigênio no sistema. Nestas condições, a oxidação (reprecipitação) de Fe em uma matriz finamente particulada é responsável pelo aumento na capacidade de adsorção de fosfatos. A secagem das amostras de solos inundados deve causar um drástico empacotamento da matriz de Fe reprecipitada ao longo do período de inundação. Este drástico fechamento do sistema resulta em drástica diminuição na capacidade de adsorção de fosfatos em amostras secas em relação a amostras saturadas coletadas no final do período de inundação. No entanto, embora normalmente ocorram diminuições acentuadas na capacidade de adsorção de fosfatos em amostras secas, em relação a amostras saturadas do final do período de inundação, a capacidade de adsorção de fosfatos, em amostras secas, normalmente é duas a três vezes maior do que aquela obtida antes da inundação (Quang & Dufey, 1995).

O aumento na capacidade de adsorção de fosfatos após um período de inundação pode ser interpretado como uma abertura no sistema, provocada pela dissolução redutiva de óxidos e hidróxidos de Fe (Roden et al., 2001; Sobolev & Roden, 2001a,b) e a sua reprecipitação em uma matriz finamente particulada (Roden & Zachara, 1996; Ferrando et al., 2002). Quando tais alterações são pouco pronunciadas ou desprezíveis é provável que as reações de dissolução e de reprecipitação também tenham sido de pouca expressão ou insignificantes.

Dowling et al. (1991) também comprovaram a diminuição gradual na capacidade de adsorção de fosfatos com o tempo de exposição ao ar, de amostras de solo que haviam passado por diferentes tempos de inundação, demonstrando que o processo de secagem e as reações que se seguem, contribuem para a reorganização ou fechamento do sistema.

Embora assembléias minerais e organominerais se formem durante o processo de precipitação de minerais (durante o período de inundação) (Bertsch & Seaman, 1999; Dong et al., 2000, 2001), a maximização na cinética de precipitação e na

formação de agregados de partículas minerais e organominerais e a formação de capeamentos orgânicos hidrofóbicos deve ocorrer durante a fase em que o solo perde água (secagem) (Novotny & Martin-Neto, 1999) e pode explicar a diminuição da capacidade de adsorção de fosfatos, ou seja, o empacotamento ou fechamento do sistema, que se abre progressivamente na próxima estação de crescimento ou ciclo de inundação.

O bloqueio de sítios de adsorção de fosfatos pelos grupos funcionais da matéria orgânica é um fenômeno de ampla aceitação em química e fertilidade do solo. A MO, no entanto, deveria receber estudos sobre a variabilidade do seu caráter hidrofóbico ao longo de uma estação de crescimento, que deve alterar consideravelmente a retenção de água e a capacidade de adsorção de fosfatos, pois ambos são fenômenos de superfície.

Um longo período em condições de oxidação (que pode se estender por mais de dois anos) é necessário para que solos submetidos a um ciclo de inundação ou de anaerobiose diminuam a sua capacidade de adsorção de fosfatos para níveis próximos daqueles anteriores à inundação (Willett & Higgins, 1980; Bradley et al., 1984; Ferrando et al., 2002). Isto sugere que solos submetidos a períodos curtos e sucessivos de anaerobiose durante as épocas chuvosas podem alterar, consideravelmente, a capacidade de adsorção de fosfatos, com reflexos na disponibilidade de P para cultivos de sequeiro por mais de um ciclo.

2.5. Dinâmica de P quando fontes solúveis de P são aplicadas no momento da inundação

Nos experimentos que visam estudar a dinâmica de Fe e P em solução de solos inundados, as amostras de solos são incubadas com uma fonte solúvel de P, com a umidade mantida próximo da capacidade de campo, por um período de tempo suficiente para que as reações incorporem o P de forma semelhante àquela dos ambientes naturais (Ponnamperuma, 1972; Mello, 1991). Nestes e em experimentos conduzidos sem a adição de P ou em ambientes naturais (Mello et al., 1998), a dinâmica de P em solução obedece, com um pouco de atraso, a dinâmica de Fe em solução, ou seja, da dissolução da matriz de Fe mais reativa. O pico de P em solução, portanto, aparece, com um pouco de atraso em relação ao pico de Fe (Mello, 1991; Mello et al., 1998). Por outro lado, a aplicação de fontes solúveis de P nas lavouras

de arroz irrigado por inundação tem sido realizada imediatamente antes, durante e após a semeadura. A adição de fontes orgânicas e inorgânicas de P aos solos, no momento da inundação, pode resultar no aumento da concentração de ambos, P total e P dissolvido, na lâmina de água acima da superfície, especialmente durante as duas primeiras semanas após a inundação (Wang et al., 2001). Esses autores verificaram que as concentrações de P na lâmina de água diminuíram acentuadamente nos primeiros dez dias após a inundação, quando, então, o declínio foi menos acentuado, permanecendo constante por cerca de 30 dias. Além disso, a aplicação combinada de uma fonte orgânica com uma fonte mineral manteve, após uma semana de inundação, concentrações de P na solução de duas vezes mais elevadas do que a aplicação de uma fonte mineral isoladamente.

Os teores relativamente elevados de P_i e P_o na solução de solos inundados após a aplicação de fontes solúveis de P, alertam para os riscos de contaminação dos recursos hídricos, principalmente nas duas primeiras semanas após a aplicação (Wang et al., 2001).

2.6. Participação do P orgânico nos ecossistemas

Estudos têm mostrado que o P orgânico solúvel pode atingir proporções significativas do P em solução, constituindo importante rota do ciclo do P nos solos (Magid & Nielsen, 1992; Vaz et al., 1993; Tarafdar & Claassen, 1998; Smith & Jackson 1998; Turner & Haygarth, 2000a,b). O P inorgânico dissolvido tem sua importância reconhecida na nutrição mineral das plantas, mas surgem evidências de que o P orgânico dissolvido também pode ser utilizado pelas plantas (Turner & Haygarth, 2000a,b).

Recentes investigações têm indicado que as formas diesterfosfatos são mais lábeis do que as monoesterfosfatos (Makarov, 2002), sugerindo que o P orgânico do solo em compostos diesterfosfatos representa uma das principais rotas nas transformações do P nos ecossistemas. A quase completa hidrólise alcalina do RNA e hidrólise parcial de fosfolipídeos interfere na relação monoester para diester-P, ou seja, a ressonância em 0 ppm, previamente atribuída aos fosfolipídeos e ácidos nucleicos, é originada do DNA-P (Makarov et al., 2002).

Para as plantas de ambientes hidromórficos, a disponibilidade de P parece estar ligada à sua liberação durante a dissolução redutiva de Fe de minerais na região

da rizosfera. Embora pareça contra-senso, a rizosfera, um ambiente de entrada continuada de oxigênio e de carbono orgânico de elevada labilidade, comporta ambos, sítios óxicos e anóxicos. Portanto, a redução e a oxidação de Fe estão presentes na rizosfera, em sítios separados por distâncias muito curtas (Chabbi, 1999; Brune et al., 2000; Liesack et al., 2000).

A intensa dissolução microlocalizada de minerais na rizosfera pode indicar que as concentrações de P na matriz da solução do solo podem não representar a disponibilidade de P para as plantas. Além disso, sendo a entrada de carbono orgânico lábil na rizosfera continuada e com intensidade oscilante durante uma estação de crescimento, a disponibilidade de P também varia com as alterações na cinética de dissolução de óxidos e hidróxidos de Fe e de outros minerais. É certo que as limitações de ordem metodológica ainda não permitem conhecer as concentrações de P_i e P_o na solução da rizosfera de plantas adaptadas a solos inundados, onde, devido à intensa atividade microbiana, a participação de P orgânico deve ser maior em relação à matriz da solução.

2.7. Interferências dos materiais orgânicos e inorgânicos em suspensão nas determinações de P solúvel

O P orgânico solúvel tem sido obtido pela diferença entre o ortofosfato determinado pelo método colorimétrico do molibdato-ácido (Murphy & Riley, 1962) antes e após a digestão ácida (Brookes et al., 1982; Chardon et al., 1997; McDowell & Sharpley, 2001). Algumas interferências incluem a hidrólise ácida de compostos orgânicos dissolvidos pelos reagentes durante a formação do complexo fosfomolibdico (cor azul), a superestimativa dos teores de ortofosfato causada pela presença de arsenatos, silicatos, íons fluoreto ou compostos orgânicos como acetato, oxalato, citrato e substâncias húmicas (Ciavatta et al., 1990; Gerke, 1992; Blomqvist et al., 1993; Cai et al., 1994), além de materiais particulados orgânicos e inorgânicos em suspensão. Estas interferências podem ser minimizadas com a filtragem em filtros de nitrato de celulose, 0,45 μm (Ron Vaz et al., 1993; Haygarth et al., 1995; McDowell & Sharpley, 2001). Outros autores observaram que uma fração significativa de partículas como as de óxidos e hidróxidos de ferro e Al e orgânicas (substâncias húmicas) não são excluídas por filtros de 0,45 μm (Gerke & Jungk, 1991; Aiken & Jeenher, 1993; Sinaj et al., 1998; McDowell & Sharpley, 2001). Estes colóides tanto

podem adsorver P da solução como servir de fonte de P mediante desorção ácida (McDowell & Sharpley, 2001).

A cromatografia iônica é uma técnica que tem sido considerada confiável para as determinações dos teores de ortofosfato (Denison et al., 1998; McDowell & Sharpley, 2001). Neste sentido, McDowell & Sharpley (2001) observaram que as concentrações de P determinado pelo método do molibdato-ácido (Murphy & Riley, 1962) foram, em média, 12,5 % maiores do que as detectadas por cromatografia iônica, indicando que parte do P foi solubilizado durante a determinação colorimétrica do molibdato ácido. Esses mesmos autores concluíram que, para minimizar os efeitos dos colóides nos teores de P em solução, é suficiente a filtragem dos extratos ou sobrenadante em filtros de 0,45 μm . No entanto, Hens & Merckx (2002) verificaram que as interferências das partículas coloidais durante as análises de ortofosfatos somente podem ser minimizadas pela utilização de filtros com 0,025 μm .

Estas preocupações metodológicas podem não ter toda a dimensão de importância a elas atribuídas, quando os avanços nos conhecimentos dos mecanismos de aquisição de nutrientes apontam para a dissolução de minerais na rizosfera das plantas (Dinkelaker et al., 1989, 1995; Hinsinger & Gilkes, 1996, 1997; Hinsinger, 1998; Hinsinger et al., 2001; Hinsinger, 2001) e até na micorrizosfera (Finlay & Söderström, 1992; Miller & Jastrow, 1993; Sylvia, 1999). Nestes ambientes, a adição continuada de carbono orgânico de elevada labilidade, mas com intensidade oscilante durante uma estação de crescimento, pode propiciar a solubilização de tais partículas em suspensão.

A entrada de óxidos e hidróxidos de ferro de elevada reatividade, dependendo da oferta de carbono orgânico lábil no sistema, provoca o aumento na disponibilidade de Fe em solução, devido à dissolução redutiva de Fe (Roden et al., 2001; Sobolev & Roden, 2001a,b) e o conseqüente aumento na capacidade de adsorção de fosfatos.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Foram conduzidos seis experimentos em casa de vegetação, no Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, de agosto a novembro de 2000, visando estudar a dinâmica de Fe e P em amostras de seis solos submetidas à inundação, e as alterações na capacidade de adsorção de P em amostras saturadas e secas coletadas no final do período de inundação. Foram testadas as adições de um extrato de substâncias húmicas (ESH), de uma fonte de carbono orgânico (FCO) de uma gramínea e de ferrihidrita sintética.

Ao longo do período de inundação, para todos os experimentos, determinaram-se os valores de pH, Eh e de Fe e P em solução.

Ao final do período de inundação, realizou-se a determinação de P-remanescente (Alvarez V., 2000), em amostras saturadas e secas, como uma medida de adsorção de P; a extração de ferro com oxalato de amônio (Feo) e com ditionito/citrato (Fed), e a extração das formas de Fe e Al complexadas à matéria orgânica (Fep e Alp, respectivamente), em amostras secas e submetidas à inundação (e secas posteriormente).

Os solos utilizados foram selecionados tomando-se como base a composição mineralógica e os teores de MO bem contrastantes (Quadro 1).

Quadro 1. Resultados de análises químicas e físicas de amostras dos solos utilizados nos experimentos

Característica	Solo					
	LVAd ⁽¹⁾	GXbd-1 ⁽²⁾	GXbd-2 ⁽³⁾	GXbd-3 ⁽⁴⁾	GMd ⁽⁵⁾	Gxs ⁽⁶⁾
P (mg dm ⁻³)	0,8	1,1	2,0	2,8	6,1	4,1
K (mg dm ⁻³)	2,3	4,7	15,6	24,8	45,0	64,0
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,25	0,35	0,48	1,12	0,60	1,50
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,16	0,04	0,11	0,29	0,20	1,10
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³)	1,41	0,86	1,47	0,00	1,70	0,90
H + Al (cmol _c dm ⁻³)	11,1	2,7	6,9	5,0	13,1	9,9
CTC efetiva (cmol _c dm ⁻³)	1,82	1,26	2,10	1,46	4,40	3,70
CTC pH 7,0 (cmol _c dm ⁻³)	11,52	3,11	7,54	6,43	15,10	12,70
SB (cmol _c dm ⁻³)	0,41	0,40	0,63	1,46	0,92	2,76
V (%)	3,5	12,7	8,3	22,8	6,0	21,7
CO (dag kg ⁻¹)	0,384	0,494	1,529	3,319	4,844	11,776
Feo ⁽⁷⁾ (dag kg ⁻¹)	0,92	0,27	0,75	5,45	0,19	0,17
Fed ⁽⁸⁾ (dag kg ⁻¹)	8,05	0,29	0,77	7,50	0,91	0,53
Fep ⁽⁹⁾ (g kg ⁻¹)	0,370	0,036	0,263	1,051	1,119	2,659
Alp ⁽⁹⁾ (mg kg ⁻¹)	96,84	19,45	239,99	364,80	833,03	1907,56
P-remanescente (mg L ⁻¹) ⁽¹⁰⁾	14,2	40,1	22,7	20,1	31,9	23,9
Argila (dag kg ⁻¹)	66	51	27	49	35	59
Silte (dag kg ⁻¹)	4	11	25	40	19	34
Areia Grossa (dag kg ⁻¹)	22	25	6	7	9	1
Areia Fina (dag kg ⁻¹)	8	13	42	4	37	6

⁽¹⁾ Horizonte B de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVAd), coletado em Viçosa, MG. ⁽²⁾ Gleissolo Háplico Tb distrófico com teor baixo de matéria orgânica, coletado em Lavras, MG. ⁽³⁾ Gleissolo Háplico Tb distrófico com teores muito baixos de ferro e de matéria orgânica. É um solo de várzea, argiloso, pobre em ferro, essencialmente caulinitico, coletado em Cajuri, MG. ⁽⁴⁾ Gleissolo Háplico Tb distrófico, com elevado teor de óxidos e hidróxidos de Fe reativos, e de matéria orgânica em variados estádios de decomposição, coletado em Ubá, MG. ⁽⁵⁾ Gleissolo Melânico distrófico coletado em Lavras, MG. ⁽⁶⁾ Organossolo Háplico sáprico coletado em Lavras, MG. ⁽⁷⁾ Fe extraído com oxalato de amônio. ⁽⁸⁾ Fe extraído com ditionito/citrato de sódio. ⁽⁹⁾ Fe e Al complexados com a MO, respectivamente. ⁽¹⁰⁾ Segundo Alvarez V. et al. (2000).

3.1. Caracterização das amostras dos solos

As amostras dos solos foram secas ao ar, destorroadas e tamisadas em peneira de 2,0 mm de abertura de malha. Essas amostras foram caracterizadas por meio das seguintes análises químicas de rotina: P e K (Mehlich-1, Alvarez V., 1985), Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} (KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; Embrapa, 1979), H + Al [$\text{Ca}(\text{OAc})_2$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0]. A análise granulométrica foi realizada de acordo com Embrapa (1979).

Os teores de carbono orgânico foram determinados pelo método de dicromatometria, com uso de fonte de calor, conforme Yeomans & Bremner (1988), e os valores obtidos foram denominados carbono orgânico total (CO).

Os teores de Fe foram determinados, utilizando-se os seguintes procedimentos: (a) ditionito de sódio em citrato de sódio e ácido cítrico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em citrato, a pH 4,6 (Coffin, 1963). Foram realizadas, no mínimo, três extrações, utilizando-se 1,0 g de TFSA, 15 mL de solução extratora e, aproximadamente, 0,5 g de ditionito de sódio, em tubos de vidro. Os tubos permaneceram 30 min a 60°C , sob agitação manual periódica, sendo, a seguir, centrifugados a 2.000 g por 5 min, quando os sobrenadantes foram filtrados em papel filtro lento e encaminhados para a determinação de Fe. Os valores obtidos foram denominados Fed; (b) oxalato de amônio com ácido oxálico, $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em oxalato, a pH 3,0 (McKeague, 1978). O extrator (10 mL) e o solo (1,0 g) foram acondicionados em tubos de centrífuga opacos, agitados por 2 h, em agitador horizontal e, a seguir, centrifugados a 2.000 g por 5 min. Os sobrenadantes foram filtrados em papel filtro lento e armazenados em frascos plásticos para determinação posterior de Fe por colorimetria. Os valores obtidos foram denominados Feo.

Os teores de Fe e Al complexados com a matéria orgânica do solo (Fep e Alp) foram estimados mediante extração com uma solução de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Bremner et al., 1946; Franzmeier et al., 1965; Bascomb, 1968; Wada, 1989). O método baseia-se no princípio da extração seletiva de Fe, Mn e Al complexados à matéria orgânica, permanecendo inalteradas as formas inorgânicas amorfas e cristalinas destes elementos. O procedimento utilizado está descrito em Embrapa (1997). Os extratos foram centrifugados a 20.000 g por 10 min, visando minimizar a presença de material particulado em suspensão.

O fracionamento da matéria orgânica das amostras dos solos originais e dos solos das unidades experimentais, após o período de inundação, seguiu método proposto pela IHSS (Swift, 1996), também descrito em Benites (1998). A determinação da sorção de P nessas mesmas amostras de solo seguiu método proposto por Alvarez V. et al. (2000).

3.2. Obtenção do extrato de substâncias húmicas

O extrato de substâncias húmicas (ESH), utilizado nos experimentos, foi extraído de uma turfa salino-sódica, com teores elevados de ácidos húmicos, coletada em Arraial do Cabo, RJ (Ibraimo, 2000). O método utilizado tem como base Swift (1996), com as modificações descritas abaixo, que visaram a extração e purificação de grandes quantidades de ESH. A turfa foi destorroada, suspensa em água destilada e, a seguir, passada em pano de poliéster visando retirar a maior parte da MO leve e das partículas minerais (especialmente a fração areia). A seguir, o sobrenadante foi acidificado para $\text{pH } 1,0 \pm 0,1$, sifonado após decantação (sobrenadante clarificado após cerca de 24 h). A operação foi repetida seis vezes, quando houve o turvamento do sobrenadante (pequena parte de substâncias húmicas no sobrenadante) e a deposição de parte do material argiloso no fundo do recipiente de 200 L. A seguir, o pH do sobrenadante foi ajustado com NaOH para $7,5 \pm 0,1$. O sobrenadante, após decantação, foi sifonado e o pH ajustado para $5,8 \pm 0,1$. Esta suspensão húmica, com cerca de 1,6 % de CO e com baixos teores de cinzas ($\pm 3 \%$), foi sifonada e colocada em sacolas de celofane de, aproximadamente, 6 L para diálise em água corrente (cerca de $85 \mu\text{S}$), durante oito dias. No final desse período, a fração húmica assim dialisada continha traços de sódio e $15,03 \text{ g L}^{-1}$ de CO no sobrenadante. O material extraído e purificado foi aplicado na forma de suspensão aquosa às amostras de solo das unidades experimentais, segundo o delineamento de cada experimento, e homogeneizado com todo o volume de solo, antes da inundação.

3.3. Obtenção de ferrihidrita sintética

A ferrihidrita sintética utilizada foi obtida de acordo com Schwertmann & Cornell (1991). O método sofreu modificações visando à operacionalização para obtenção de grandes quantidades que os experimentos exigiram. O cloreto de ferro

foi solubilizado em água deionizada em recipiente de 200 L. A seguir, o pH foi ajustado para a faixa de 7 a 8. As centrifugações foram substituídas pela precipitação e sifonamento do sobrenadante (após cerca de 6 h de repouso), repetindo-se a operação cinco vezes, quando a titulação com nitrato de prata indicou traços de cloreto. A ferrihidrita obtida foi seca em “piscina” forrada com filmes de polietileno sob túneis de ar forçado (exaustor), tendo o fundo da metade inicial forrado com polietileno de cor preta para aquecimento do ambiente. A seguir, a ferrihidrita foi moída e passada em peneira de 100 mesh (0,149 mm de abertura de malha), estando pronta para aplicação às unidades experimentais. Esta aplicação, quando foi feita, dependendo do tratamento, foi homogeneizada com todo o volume de solo, imediatamente antes da inundação.

3.4. Fonte de carbono orgânico

Como fonte de carbono orgânico (FCO), predominantemente lábil, utilizou-se folhas e colmos de capim elefante (*Pennisetum purpureum* L.) em franco crescimento vegetativo, seco em estufa a 65 °C, finamente moído em moinho de tecido vegetal e aplicado como fator de estudo e como fator mantido constante às unidades experimentais, conforme cada experimento, imediatamente antes da inundação, e homogeneizado com todo o volume de solo.

3.5. Experimentos conduzidos

Todas as unidades experimentais dos seis experimentos foram estabelecidas em vasos sem drenagem, com volume de 1,7 L, 15 cm de altura, contendo 1,2 dm³ de solo.

Os vasos receberam dois tubos de PVC com 1,25 cm de diâmetro interno e 15 cm de comprimento, com duas fileiras de seis furos laterais cada uma, e opostas (Figura 1A); os furos tinham 0,7 cm de diâmetro, espaçados a 1,5 cm, a partir da extremidade inferior, e permitiram obter uma solução mais homogênea e representativa do efeito dos tratamentos em todo o vaso. Os tubos foram envoltos com uma tela de PVC e sobre esta um tecido de poliéster (Figura 1B), para minimizar a entrada de partículas do solo. Esses tubos foram localizados verticalmente, diametralmente opostos e afastados cerca de 1,0 cm da parede do vaso.



Figura 1. Detalhe dos tubos de PVC furados (A) e envoltos por uma tela de PVC e por um tecido de poliéster (B), visando minimizar a entrada de partículas minerais e orgânicas do solo das unidades experimentais.

Em um dos tubos, faziam-se as leituras de pH e Eh e no outro a coleta de solução para as determinações de Fe e P ao longo do período de inundação. Devido à possível entrada de oxigênio pela introdução dos eletrodos, causando perturbação do sistema, as leituras de Eh foram realizadas antes das de pH.

Os dados de Eh e pH não foram apresentados nesta tese.

Todas as amostras de solos em todos os experimentos receberam uma mistura de $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ na relação Ca/Mg de 3:1, em quantidades suficientes para elevar a saturação por bases de cada solo a 60 %. A aplicação deste corretivo foi feita por unidade experimental e sua homogeneização com o solo foi feita concomitantemente à da fonte de carbono – FCO (palha moída do capim elefante), do extrato de substâncias húmicas (ESH) e da ferrihidrita, para os tratamentos que os recebiam. Apenas o experimento 1 recebeu a ESH em seis ciclos de umedecimento e secagem (Quadro 2).

Adicionaram-se também, na forma de solução, imediatamente antes da inundação, os seguintes nutrientes, em mg dm^{-3} de solo: 11,38 de P, 41,18 de K, 50 de S, 6 de Zn, 3 de Cu, 0,81 de B e 0,15 de Mo.

As determinações de P e Fe na solução do solo foram feitas em amostras com e sem digestão, obtendo-se os teores de P e Fe inorgânicos em solução (P_i e Fe_i) e com digestão perclórica. As determinações em extratos com digestão perclórica estimaram os teores de P e Fe totais (P_t e Fe_t) em solução. As concentrações de P orgânico (P_o) e de Fe complexado (Fe_c) em solução foram obtidas por diferença entre os teores totais e inorgânicos destes elementos em solução. Os teores de Fe e P nos extratos foram determinados pelos métodos colorimétricos da ortofenantrolina do azul do molibdato, respectivamente.

Nos experimentos 1, 2, 3 e 4 os valores de Fet e Fe em solução foram semelhantes e os dados de Fec não foram apresentados. Nos experimentos 5 e 6 (Gleissolo Melânico Háplico e Organossolo, respectivamente) os dados de Fec são consistentes e foram apresentados em resultados e discussão.

A digestão perclórica procedeu como segue: extratos da solução do solo (5 mL) mais 0,25 mL de solução saturada de MgCl_2 receberam 1,0 mL de HClO_4 (McDowell & Sharpley, 2001). A digestão teve tempo médio de 30 min (até o início da evaporação do ácido perclórico, identificado pela formação de “fumos brancos”). Após a digestão, o resíduo foi aquecido até a ebulição por 2 a 3 min com 5,0 mL de HCl $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ (Malavolta et al., 1989).

As leituras de pH e Eh e as coletas de solução para as determinações de Fe e P em solução foram realizadas aos 2, 18, 34, 50 e 66 dias após a inundação nos experimentos 1, 2, 4 e 6, e prolongou-se para 82 e 98 dias nos experimentos 3 e 5.

Experimento 1 - *Dinâmica de Fe e P na solução do horizonte B de um LVAd, pobre em MO, como variável da adição de um extrato de substâncias húmicas (ESH) e de uma fonte de carbono – palha de capim elefante (FCO), em condições de inundação*

Este experimento constou do fatorial com cinco doses de ESH e cinco de FCO, organizado em matriz quadrado duplo ($2 \times 2^k + 2k + 1$), sendo $k = 2$ = número de fatores em estudo (Quadro 2).

O ESH foi aplicado em seis ciclos de umedecimento e secagem conforme as doses indicadas no Quadro 2. Volumes de 500 mL de suspensão de ESH + água deionizada (AD) foram aplicados em cada ciclo. Assim, quando completada a dose indicada para o tratamento, o volume de 500 mL era completado com AD. As amostras de solo continham $1,38 \text{ dm}^3$ e 1.396 g, e foram distribuídas, em uma camada uniforme, em bandejas de polietileno medindo 25 x 40 x 08 cm (largura x comprimento x altura), em casa de vegetação. Após três a quatro dias o solo das bandejas estava seco e era destorroado e homogeneizado para uma nova aplicação de 500 mL (ESH + AD). Procurou-se, com esse procedimento, permitir a formação de capeamentos hidrofóbicos de substâncias húmicas (ESH) sobre as partículas do solo como se espera ocorrer em condições naturais.

Quadro 2. Doses de extrato de substâncias húmicas (ESH) e de uma fonte de carbono orgânico – palha de capim elefante (FCO) e esquema de parcelamento das doses de ESH em seis ciclos de umedecimento e secagem, em volume de ESH e de água destilada (AD)

Doses ⁽¹⁾ aplicadas (totais)		Parcelamento da aplicação (ciclos de umedecimento/secagem)												Total ESH
ESH	FCO	1		2		3		4		5		6		
		ESH ⁽²⁾	AD ⁽²⁾	ESH	AD	ESH	AD	ESH	AD	ESH	AD	ESH	AD	
- g kg ⁻¹ de solo -		mL												
0,0	0,0	-	500	-	500	-	500	-	500	-	500	-	500	-
0,0	12,0	-	500	-	500	-	500	-	500	-	500	-	500	-
28,0	0,0	500	-	500	-	500	-	500	-	500	-	100	400	2.600
28,0	12,0	500	-	500	-	500	-	500	-	500	-	100	400	2.600
7,0	3,0	500	-	150	350	-	500	-	500	-	500	-	500	650
7,0	9,0	500	-	150	350	-	500	-	500	-	500	-	500	650
21,0	3,0	500	-	500	-	500	-	450	50	-	500	-	500	1.950
21,0	9,0	500	-	500	-	500	-	450	50	-	500	-	500	1.950
0,0	6,0	-	500	-	500	-	500	-	500	-	500	-	500	-
28,0	6,0	500	-	500	-	500	-	500	-	500	-	100	400	2600
14,0	0,0	500	-	500	-	300	200	-	500	-	500	-	500	1300
14,0	12,0	500	-	500	-	300	200	-	500	-	500	-	500	1.300
14,0	6,0	500	-	500	-	300	200	-	500	-	500	-	500	1.300

⁽¹⁾ Para dose de 28,0 g kg⁻¹ de ESH no solo, o cálculo é o seguinte: 2.600 mL x (15,034 g de CO/1.000 mL de ESH)/1,396 kg de TFSA = 28,0 g kg⁻¹. ⁽²⁾ Volumes aplicados de extrato de substâncias húmicas (ESH) e de água destilada (AD).

Após a completa aplicação do ESH as amostras de solo foram destorroadas e homogeneizadas. A seguir, uma amostra de 1,2 dm³ (1.214 g) de solo de cada bandeja foi acondicionada em saco de polietileno, onde a FCO e o corretivo da acidez foram aplicados e homogeneizados.

As amostras de solo com ESH, FCO e corretivo da acidez foram acondicionadas em vasos de polietileno, sem drenagem, com volume de 1,7 L e 15 cm de altura. Os nutrientes foram aplicados em solução, juntamente com a água de irrigação. A inundação prolongou-se por 66 dias e as determinações de pH, Eh, e de Fe e P foram feitas aos 2, 18, 34, 50 e 66 dias após a inundação. O delineamento experimental foi o de blocos casualizados, com três repetições.

Experimento 2 - *Dinâmica de Fe e P na solução de um Gleissolo Háptico Tb distrófico (GXbd-1), como variável da adição de extrato de substâncias húmicas (ESH) e ferrihidrita, em condições de inundação*

O solo usado neste experimento é essencialmente caulinitico e pobre em ferro, popularmente denominado “Barro Branco”.

Este experimento constou do fatorial com cinco doses de ESH e cinco de ferrihidrita, organizado de acordo com a matriz experimental quadrado duplo ($2 \times 2^k + 2k + 1$, sendo $k = 2$).

Os tratamentos, em g kg^{-1} de solo, de ESH + ferrihidrita, respectivamente, foram: 0,0-0,0; 0,0-28,0; 9,6-0,0; 9,6-28,0; 2,4-7,0; 2,4-21,0; 7,2-7,0; 7,2-21,0; 0,0-14,0; 9,6-14,0; 4,8-0,0; 4,8-28,0 e 4,8-14,0. As amostras de solo, com $1,2 \text{ dm}^3$ (1.288,8 g), foram acondicionadas em sacos de polietileno para homogeneização da aplicação da ferrihidrita, FCO (12 g kg^{-1}) e corretivo da acidez. A seguir as amostras de solo foram acondicionadas em vasos de polietileno de 1,7 L, quando os nutrientes e o ESH foram adicionados com a água de irrigação. Com o auxílio de uma espátula uniformizou-se a distribuição do ESH no vaso.

O delineamento experimental foi o inteiramente casualizado, com três repetições. Todas as unidades experimentais receberam $12,0 \text{ g kg}^{-1}$ de FCO, além do corretivo e nutrientes. Todos os tratamentos foram inundados por 66 dias e as leituras de pH e Eh e as coletas de solução para as determinações de Fe e P foram feitas aos 2, 18, 34, 50 e 66 dias após o início da inundação.

Experimento 3 - *Dinâmica de Fe e P na solução de um Gleissolo Háptico Tb distrófico (GXbd-2), pobre em MO, como variável da adição de extrato de substâncias húmicas (ESH), em condições de inundação*

Foram testadas as doses de 0,0; 2,7; 5,4 e $8,1 \text{ g kg}^{-1}$ de ESH, na forma de suspensão, homogeneizado com o solo, imediatamente antes da inundação.

Todas as unidades experimentais receberam, também, $14,0 \text{ g kg}^{-1}$ de ferrihidrita, $12,0 \text{ g kg}^{-1}$ de FCO e corretivo da acidez.

O delineamento experimental foi o inteiramente casualizado, com três repetições. Os solos foram inundados por 98 dias e as determinações de pH, Eh, Fe e P foram feitas aos 2, 18, 34, 50, 66, 82 e 98 dias após início da inundação.

Experimento 4 - *Dinâmica de Fe e P na solução de um Gleissolo Háplico Tb distrófico (GXbd-3), rico em Feo e resíduos vegetais, como variável da adição de extrato de substâncias húmicas (ESH), em condições de inundação*

Foram testadas as doses de 0,0; 3,0; 6,0; 9,0 e 12,0 g kg⁻¹ de ESH.

Todos os vasos receberam 3,0 g kg⁻¹ de FCO. Todos os demais procedimentos foram os mesmos adotados no experimento 2.

Experimento 5 - *Dinâmica de Fe e P na solução de um Gleissolo Melânico Háplico distrófico (GMd), pobre em Fe(III) livre, como variável da adição de ferrihidrita, em condições de inundação*

Foram testadas as doses de 0,0; 8,4; 16,8; 25,2 e 33,6 g kg⁻¹ de ferrihidrita.

Todos os vasos receberam 12,0 g kg⁻¹ de FCO. Todos os demais procedimentos foram os mesmos adotados no experimento 3.

Experimento 6 - *Dinâmica de Fe e P na solução de um Organossolo Háplico sáprico (Oxs), rico em substâncias húmicas e resíduos vegetais e pobre em Fe(III) livre, como variável da adição de ferrihidrita, em condições de inundação*

Foram testadas as doses de 11,0; 22,0 e 33,0 g kg⁻¹ de ferrihidrita. Todos os demais procedimentos foram os mesmos adotados no experimento 4.

3.6. Análise estatística

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância, comparação de médias por contrastes ortogonais e estudos de regressão, por meio de dois Sistemas para Análises estatísticas (SAS e SAEG).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Experimento 1 - Dinâmica de Fe e P na solução do horizonte B de um LVAd, pobre em MO, como variável da adição de um extrato de substâncias húmicas (ESH) e de uma fonte de carbono – palha de capim elefante (FCO), em condições de inundação

4.1.1. Dinâmica de Fe em solução

De forma geral, os resultados mostraram que a adição da FCO proporcionou considerável redução de ferro e aumento nos teores de Fe em solução (Figuras 2 e 3). Isto demonstra que solos oxidicos bem drenados podem apresentar considerável redução de óxidos e hidróxidos de Fe, quando inundados e com oferta suficiente de carbono orgânico lábil. A estabilidade elevada dos óxidos e hidróxidos de Fe em condições aeróbias (Schwertmann & Taylor, 1989) depende de boas condições de drenagem, podendo sofrer rápidas alterações nesta estabilidade, como observado em outros estudos (Roden et al., 2001; Sobolev & Roden, 2001a,b).

A não adição de palha (FCO; tratamentos 1, 3 e 11, Figura 2) resultou em teores muito baixos de Ferro em solução (Fe), evidenciando que a entrada de energia prontamente metabolizável no sistema é fundamental para a dissolução de Fe (Roden & Sobolev, 2001a,b).

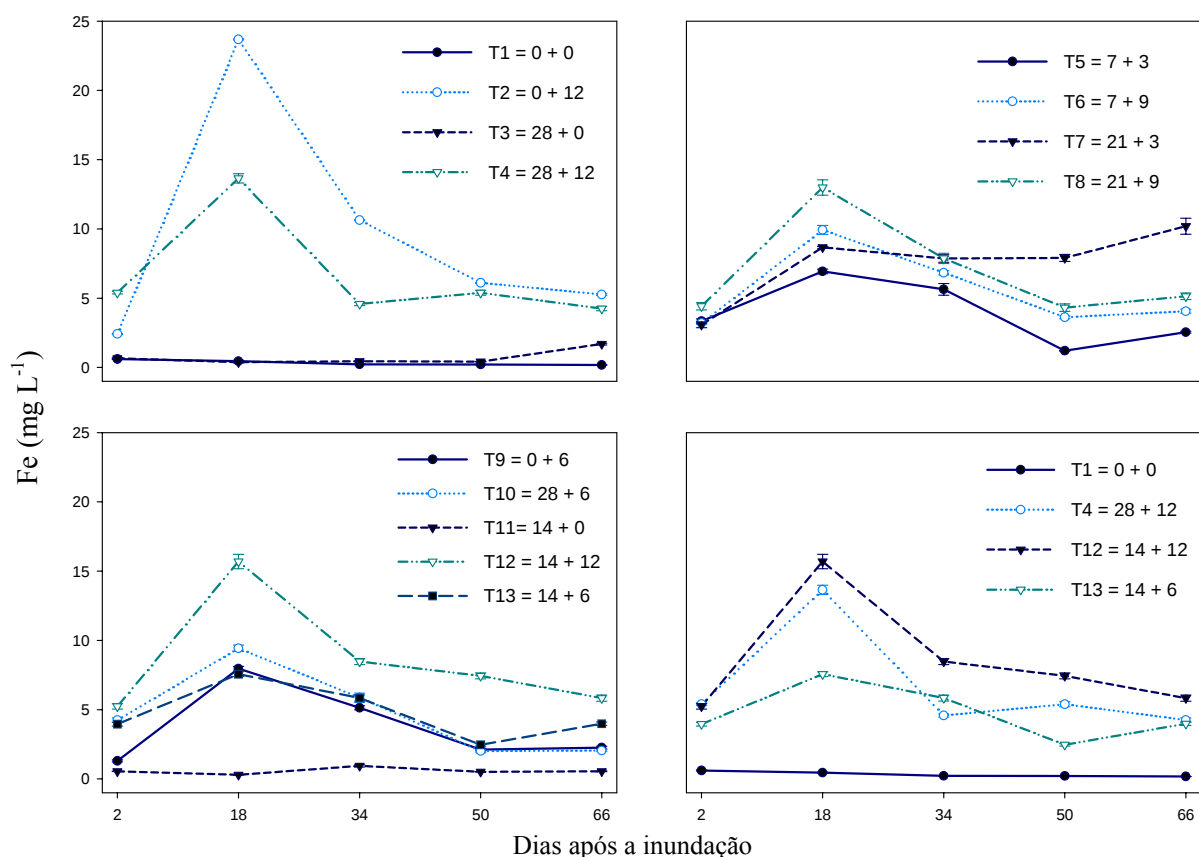


Figura 2. Dinâmica de ferro na solução (Fe), em horizonte B de um LVAd argiloso, em função da adição de ESH (extrato de substâncias húmicas) e FCO (palha de *P. purpureum*). T = tratamento, doses de ESH + FCO, em g kg⁻¹ de solo.

A dinâmica das concentrações de Fe na solução de solos inundados é a resultante das cinéticas de dissolução redutiva e de reprecipitação dos óxidos e hidróxidos de ferro. A cinética de dissolução nestes ambientes é particularmente dependente da oferta de carbono orgânico de elevada labilidade. Assim, fontes de carbono orgânico de labilidade mais baixa podem resultar em cinéticas pouco competitivas com a cinética de precipitação, que se refletem em concentrações mais baixas de Fe e, em consequência, de P na solução de solos inundados.

A dose máxima de FCO (12 g kg⁻¹) na ausência de ESH (tratamento 2) resultou nos teores mais altos de Fe. Esta mesma dose de FCO, na presença das doses intermediária (14,0 g kg⁻¹; tratamento 12) e máxima (28,0 g kg⁻¹; tratamento 4) de ESH, resultaram em teores intermediários (Figura 2), indicando que as substâncias húmicas (ESH) protegem os óxidos e hidróxidos de ferro da dissolução redutiva (Roden et al., 2001; Sobolev & Roden, 2001a,b). Estes resultados sugerem a existência de mecanismos de proteção física e química dos óxidos e hidróxidos de ferro ou de mecanismos de complexação do ferro solubilizado, ou ambos os mecanismos atuando simultaneamente.

Aos óxidos e hidróxidos de ferro de ambientes bem drenados é atribuída elevada estabilidade (Lindsay, 1979; Schwertmann & Taylor, 1989). No entanto, considerando-se a incorporação de apreciáveis quantidades de energia (matéria orgânica) aos solos (Lemieux, 1997), a existência de camadas adensadas e, conseqüentemente, a saturação da camada superficial dos solos nas épocas chuvosas, pode resultar na dissolução redutiva de óxidos e hidróxidos de Fe (Madigan, 2000; Roden et al, 2001; Sobolev & Roden, 2001a,b) e seu transporte na forma particulada com P e outros elementos incorporados (Bertsch & Seaman, 1999; Sobolev & Roden, 2001a,b) e em solução para sítios mais oxidados (Warren & Haack, 2001).

Não somente os óxidos de ferro amorfos (ou finamente particulados) podem sofrer dissolução redutiva pelos organismos redutores de Fe, mas também óxidos de ferro cristalino ou de estabilidade elevada (goethita, magnetita e hematita) (Arnold et al, 1988; Lovley & Phillips, 1987; Kostka & Nealson, 1995; Little et al., 1997; Zachara et al., 1998; Fredrickson et al. 1998; Dong et al., 2000). A taxa e a extensão da redução microbiana de Fe correlacionam-se, positivamente, com a área superficial dos óxidos (Roden & Zachara, 1996).

O pico de Fe, para todos os 13 tratamentos, ocorreu cerca de 18 dias após a inundação (Figura 2), sugerindo que a fração prontamente metabolizável contida na FCO foi rapidamente exaurida pelos microrganismos. As frações menos lábeis da MO também são fonte de elétrons para a redução de ferro, mas a cinética de redução, nestas condições, não é competitiva com a de reprecipitação. Neste experimento, a adição de palha (FCO) ocorreu apenas no momento da inundação, não representando um solo de ecossistemas naturais ou cultivados. Nestes, a estação de crescimento apresenta adição expressiva, continuada e com intensidade oscilante de carbono orgânico na rizosfera e outros compostos solúveis e particulados, adicionados, preferencialmente, no espaço interagregados a partir da superfície.

As adições de carbono orgânico variam com as condições ambientais, especialmente temperatura, umidade do solo e fase da cultura ou do sistema vegetacional, no caso dos solos com vegetação nativa (Lemieux, 1997). Assim, nos solos hidromórficos, a ciclagem redox de ferro, alimentada pela entrada de carbono orgânico lábil, pode manter a disponibilidade de P e de outros elementos liberados durante a dissolução redutiva de Fe ao longo de uma estação de crescimento, ao mesmo tempo em que os incorpora no processo de reprecipitação ou de crescimento destes minerais.

Nos solos vegetados, as quantidades de energia transferidas do sistema epígeo para o hipógeo são expressivas e podem atingir 70 a 80 % da produção primária líquida em uma floresta e de 10 a 40 % em ecossistemas dominados por gramíneas (Lemieux, 1997). Assim, solos vegetados ofertam carbono orgânico durante a estação de crescimento, especialmente na região da rizosfera. Os exsudatos radiculares e as raízes mortas podem atingir 20 a 30 % do total da matéria seca introduzida no solo (Lee & Pankhurst, 1992; Grayston et al., 1996), sendo que a rizosfera representa apenas 2 a 3 % do volume efetivamente ocupado pelas raízes (Coleman et al., 1978; Grayston et al., 1996).

Esta adição continuada de carbono orgânico de elevada labilidade, na rizosfera das plantas que crescem em solos saturados ou inundados, sugere ciclagem redox de ferro; ou seja, que a reprecipitação da matriz oxídica por processos bióticos (bactérias redutoras de Fe) e abióticos realimentam a presença de aceptores de elétrons no sistema (Roden et al., 2001; Sobolev & Roden, 2001a,b). As bactérias redutoras de Fe são heterotróficas e, portanto, a ciclagem biogeoquímica do ferro nos solos e sedimentos tem como fator indispensável a entrada de carbono orgânico.

Nos experimentos que visam estudar a dinâmica redox, especialmente de elementos como Fe e P na solução de solos inundados, teores mais elevados de matéria orgânica lábil no início do período de inundação favorecem a dissolução redutiva da matriz oxídica, elevando as concentrações de Fe e P na solução do solo. Dessa forma, desde que as ofertas de elementos redutíveis, como por exemplo, óxidos de ferro e de manganês, e de carbono orgânico lábil sejam suficientes, os picos de Fe e P em solução serão sustentados por tempos mais prolongados após o início da inundação.

Os dados de Mello et al. (1998) mostraram que a maioria dos solos de várzea inundados apresentou um pico de Pi entre 10 e 40 dias após o início do período de inundação, enquanto um grupo de solos ricos em matéria orgânica apresentou este pico entre 50 e 170 dias. Isto revela que a maior oferta de carbono orgânico de labilidade elevada sustenta a dissolução da matriz oxídica por um tempo mais longo após o início da inundação, enquanto nos solos mais pobres em energia metabolizável, este recurso é rapidamente esgotado. Neste caso, embora ocorra a dissolução redutiva de óxidos e hidróxidos de Fe, sua cinética é relativamente lenta, não competitiva com a cinética de reprecipitação de ferro (mediada pela oxidação biótica e abiótica), tendo como resultado a diminuição das concentrações de Fe e P

em solução. Além disso, o esgotamento das reservas de carbono orgânico prontamente metabolizável causa diminuição do consumo de O_2 pelos microrganismos aeróbios (no espaço interagregados e na rizosfera), aumentando a oferta de O_2 para a oxidação de Fe^{2+} , ou seja, favorece a cinética de precipitação de ferro.

A oxidação microbiana de Fe^{2+} é competitiva com a oxidação abiótica (Roden et al., 2001; Sobolev & Roden, 2001a,b) no espaço interagregados e na rizosfera, visto que os microrganismos redutores e oxidantes de ferro se situam nas interfaces óxicas-anóxicas, onde carbono e oxigênio são ofertados de forma preferencial. Nestes subcompartimentos, a oferta de oxigênio é continuada e relativamente abundante em relação ao interior das partículas estruturais (Madigan et al., 2000; Young & Ritz, 2000) ou as microzonas mais adensadas de 20 mm ou mais que permanecem anóxicas mesmo após a drenagem parcial do solo (Sextone et al., 1985; Hojberg et al., 1994; Küsel et al., 2002).

Peters & Conrad (1996), ao inundarem solos oxídicos de terras altas, observaram que os picos de Fe ocorreram antes dos 50 dias após a inundação. Esse experimento foi conduzido em recipientes com atmosfera redutora (N_2). No entanto, solos e sedimentos, no ambiente natural ou cultivado comportam-se como semi-abertos para a entrada de oxigênio. Esta oferta restrita de oxigênio, porém, continuada e concentrada na rizosfera e no espaço interagregados (difusão), permite cinética mais rápida de precipitação mediada pela oxidação biótica e abiótica de Fe^{2+} e a diminuição dos seus teores em solução. Embora as concentrações de oxigênio nos solos inundados diminuam com a profundidade a partir da camada oxidada na interface lâmina de água e solo, a oferta de oxigênio concentra-se nos macroporos, onde sua difusão é facilitada, e na rizosfera, onde elementos reduzidos como Fe^{2+} e Mn^{2+} também são drenados (por difusão ou por fluxos laterais) e oxidados, competindo por oxigênio com os microrganismos aeróbios.

Nos solos vegetados e afetados pelo excesso de água, ou cultivados com o arroz irrigado por inundação, o oxigênio é transportado pelo aerênquima e introduzido na rizosfera. Desta, o oxigênio pode ser utilizado, em parte, para a oxidação de Fe^{2+} e Mn^{2+} (Roden et al., 2001) e, em parte, difundido para a matriz “anóxica” do solo (Frenzel et al., 1992; Gilbert & Frenzel, 1995, 1998; Arth & Frenzel, 2000; Brune et al., 2000), preferencialmente para o espaço interagregados (Glinski & Lipiec, 1990). Esta oferta continuada de oxigênio permite a ciclagem de Fe e a oxidação de matéria orgânica.

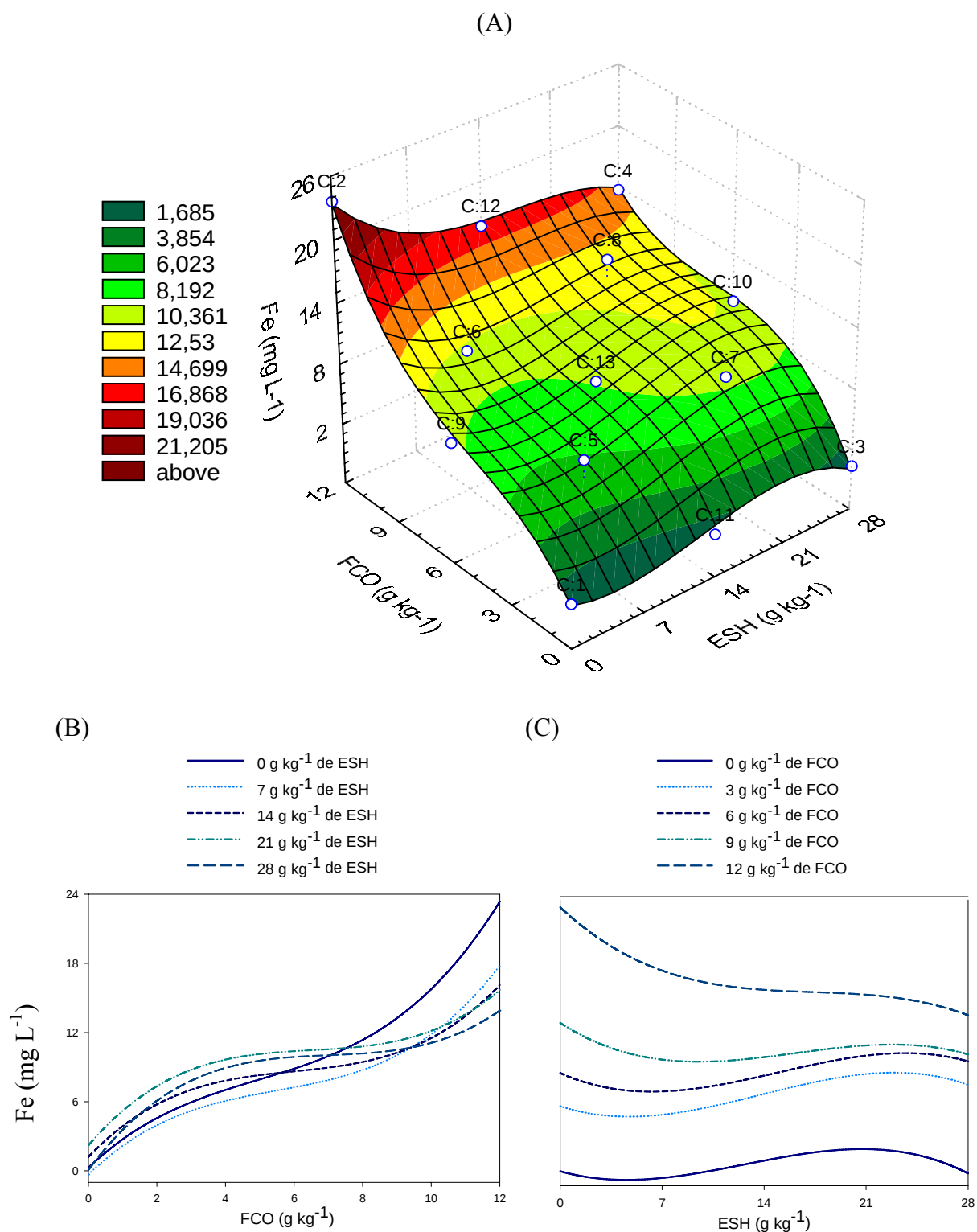


Figura 3. Ferro na solução (Fe) do horizonte B de um LVAd argiloso inundado, em função da adição de um extrato de substâncias húmicas (ESH) e uma fonte de carbono (FCO), aos 18 dias após a inundação (A); cortes verticais em função de FCO (B) e de ESH (C).

Quadro 3. Regressões múltiplas de ferro na solução (Fe) em função da adição de um extrato de substâncias húmicas (ESH) e uma fonte de carbono (FCO) aos 2, 18, 34, 50 e 66 dias após a inundação (DAIN)

DAIN	Regressão Múltipla	R ²
2	$Fe = 0,8272675 + 0,9253847***ESH + 0,0472082***FCOESH - 0,0033031***FCO^2 - 0,19089***2ESH^2 - 0,0008192***FCO^2ESH - 0,0012127***FCOESH^2 + 0,0001063***FCO^3 + 0,0103333***ESH^3$	0,98
18	$Fe = 0,264691 - 0,359897***ESH + 2,8304***FCO + 0,0482969***ESH^2 - 0,3905683***FCO^2 + 0,0014999***ESH^2FCO - 0,0057983***ESHFCO^2 - 0,0012747***ESH^3 + 0,0262654***FCO^3$	0,98
34	$Fe = 0,165364 - 0,1498296***ESH + 2,296033***FCO + 0,0248903***ESHFCO + 0,029035***ESH^2 - 0,346462***FCO^2 - 0,0036099***ESHFCO^2 - 0,0008375***ESH^3 + 0,0189776***FCO^3$	0,96
50	$Fe = -0,167441 - 0,60732***ESH + 2,068864***FCO + 0,0109705***ESHFCO + 0,074626***ESH^2 - 0,4126017***FCO^2 - 0,0006344***ESH^2FCO - 0,0018479***ESH^3 + 0,02382***FCO^3$	0,86
66	$Fe = -0,4590353 - 0,615717***ESH + 2,673577***FCO + 0,0848705***ESH^2 - 0,4956076***FCO^2 - 0,0006154***ESH^2FCO + 0,0004614***ESHFCO^2 - 0,0021448***ESH^3 + 0,0260856***FCO^3$	0,77

A ciclagem acelerada de Fe é um mecanismo que pode aumentar rapidamente a capacidade de adsorção de fosfatos em solos bem drenados que passam por períodos curtos e sucessivos de anaerobiose (Ferrando et al., 2002) ou de inundação, como são os solos de terras relativamente bem drenadas incorporadas ao cultivo do arroz irrigado por inundação ou com presença de camadas adensadas, durante os períodos chuvosos.

As regressões múltiplas para Fe em função da adição de ESH e FCO, ajustadas para cada uma das cinco épocas de avaliação durante o período de inundação (Quadro 3), mostram efeito positivo da FCO e um efeito negativo de ESH nos teores de Fe em solução (Figura 3).

Os cortes verticais na superfície de resposta de Fe em função da adição de ESH e FCO aos 18 dias após a inundação (Figura 3A) mostraram o efeito positivo da FCO nos teores de Fe (Figura 3B), enquanto as substâncias húmicas (ESH) apresentaram efeitos depressivos mais amplos nas doses mais altas de FCO (Figura 3C).

As concentrações de Fe representam a dinâmica das concentrações na solução dos solos inundados, mas não se pode inferir sobre as cinéticas de redução e de oxidação de ferro. Concentrações relativamente baixas de Fe podem ser encontradas em solos com cinética acelerada de redução (teores altos de carbono orgânico de elevada labilidade no sistema) contrabalançada por uma cinética também acelerada de oxidação de ferro.

Nos solos com estrutura bem desenvolvida, como é o caso da amostra do horizonte B de um LVAd utilizada neste experimento, a difusão de oxigênio, a partir da rizosfera e da superfície, é facilitada no espaço interagregados. A rizosfera das plantas de solos inundados ou hidromórficos, além de ofertar oxigênio que permite a oxidação acelerada de ferro na rizosfera, pode ofertar oxigênio para o espaço interagregados (Liesack et al., 2000), por difusão e por fluxos laterais.

O corte vertical na dose 0,0 g kg⁻¹ de ESH em função da FCO revela que os incrementos de Fe foram maiores acima de 9,0 g kg⁻¹ de FCO (Figura 3B), sugerindo que o espaço experimental para este fator poderia ter sido maior. Além disso, a entrada foi pontual, enquanto nos solos de ecossistemas naturais e cultivados, a adição é expressiva e continuada durante uma estação de crescimento (Lemieux, 1997).

Levando-se em consideração os regimes de chuva abundantes, mas com distribuição irregular na maior parte das regiões agricultáveis do Brasil, e a existência de solos com camadas adensadas geneticamente ou por manejo inadequado, durante as épocas chuvosas pode ocorrer a saturação da camada superficial, dando origem a terras úmidas estacionais (Nikiforoff, 1941; Broyles, 1987; Hobson & Dahlgren, 1998) ou a períodos curtos e sucessivos de anaerobiose (Ferrando et al., 2002). A abundância relativa de carbono orgânico lábil nesta camada pode provocar, nestas condições, a dissolução redutiva de óxidos e hidróxidos de Fe (Roden et al., 2001; Sobolev & Roden, 2001a,b) e a sua reprecipitação em uma matriz finamente particulada (Willett & Higgins, 1980; Bradley et al., 1984; Ferrando et al., 2002), que pode ser transportada por fluxos laterais (Bertsch & Seaman, 1999) com elementos dissolvidos ou coprecipitados como P, Cu, Zn e Pb.

Bertsch & Seaman (1999) demonstraram que colóides de óxidos e hidróxidos de ferro da camada superficial dos solos apresentam tamanhos aproximados de 200 nm, cuja mobilidade eletroforética é inconsistente com as suas composições minerais. A elevada mobilidade de tais colóides pode ser explicada pelos elevados teores de C orgânico associado às suas superfícies (Kaplan et al., 1993, 1997).

A variabilidade espacial nas condições de anaerobiose e de fluxos laterais pode provocar a reprecipitação ou redistribuição de forma diferencial de ferro de elevada reatividade, que por sua vez também pode ocasionar variabilidade espacial na distribuição de Fe e P e de outros elementos químicos. Especialmente a capacidade de adsorção de fosfatos (Ferrando et al., 2002) pode ser afetada e se manifestar em diferenças a curtas distâncias. Como consequência, pode-se supor a existência de variabilidade espacial na disponibilidade de P para as plantas. Aumentos na capacidade de adsorção de fosfatos, provocados por períodos curtos de anaerobiose, podem perdurar por dois anos ou mais para que atinjam valores semelhantes daqueles anteriores aos eventos de anaerobiose (Willett & Higgins, 1980; Bradley et al., 1984; Ferrando et al., 2002).

4.1.2. Dinâmica de fósforo inorgânico em solução(Pi)

A grande maioria dos experimentos que visam estudar a dinâmica de P na solução de solos inundados tem mostrado um aumento e um pico de P em solução que acompanha, com um pouco de atraso, a dinâmica da dissolução da matriz mais reativa dos óxidos e hidróxidos de ferro (Ponnamperuma, 1972; Mello, 1991; Mello et al., 1998). Nesses estudos as amostras de solo são incubadas com uma fonte normalmente solúvel de P e o solo é mantido com umidade próxima da capacidade de campo, por tempo suficiente, para que as reações de adsorção se completem de modo a se aproximar da energia de ligação do fósforo nos solos de ambientes naturais.

A adição de P, nas lavouras de arroz irrigado por inundação, tem sido feita imediatamente antes, durante e após a semeadura. Esta aplicação de fontes solúveis a um solo inundado provoca a rápida dissolução do P contido nos grânulos (Engelstad & Terman, 1980), aumentando, consideravelmente, a concentração de P na solução do solo e na lâmina de água acima da superfície (Wang et al., 2001).

De modo semelhante aos solos incubados com fontes solúveis de P, nos ambientes naturais e nas lavouras de arroz irrigado por inundação e que não receberam P, a dinâmica deste nutriente na solução ocorre acompanhando a dissolução redutiva e não redutiva, preferencialmente, da matriz mais reativa dos óxidos e hidróxidos de Fe (Mello, 1991; Mello et al., 1998; Roden et al., 2001; Sobolev & Roden, 2001a,b). Esta dinâmica de P também deve ocorrer quando o arroz irrigado por inundação é semeado em linha, e a adubação de base é aplicada ao lado e abaixo do sulco de plantio. Neste sistema, a

inundação normalmente é realizada 15 a 20 dias após a semeadura. Neste caso, a umidade do solo permite a dissolução dos fosfatos solúveis contidos nos grânulos de adubo e sua imediata reação com os óxidos e hidróxidos de Fe e Al, aluminossilicatos amorfos e outros minerais do solo, formando fosfatos de solubilidade intermediária (Sample et al., 1980). Há, por outro lado, considerável transferência de Pi solúvel para formas orgânicas associadas às algas verdes e cianobactérias, que crescem rapidamente nestes ambientes e podem competir com os hidróxidos de Fe e Al.

Todos os 13 tratamentos apresentaram diminuições bruscas de P inorgânico (Pi) em solução entre dois e 18 dias após a inundação (Figura 4). Estes dados concordam com os obtidos por Wang et al. (2001) que, ao adicionarem P a solos inundados para a cultura do arroz, verificaram teores elevados de ambos, P total e P dissolvido na lâmina de água acima da superfície do solo, especialmente durante as duas primeiras semanas após a aplicação. O estudo desses autores mostrou que as concentrações de Pi diminuíram acentuadamente nos primeiros 10 dias, quando, a partir daí, o declínio foi menos acentuado, permanecendo constante por cerca de 30 dias. Além disso, Wang et al. (2001) observaram que a adição combinada de uma fonte mineral e de uma fonte orgânica de P, resultou, uma semana após a aplicação, em concentrações de Pi em solução duas vezes maiores em relação à aplicação de apenas uma fonte mineral de P.

Para melhor evidenciar os efeitos dos fatores em estudo foram ajustadas regressões múltiplas (Quadro 4) de Pi em função da adição de ESH e FCO. São apresentadas as superfícies de resposta aos dois (Figura 5) e aos 34 dias (Figura 6) após a inundação. Aos dois dias aparece um efeito cúbico em função de FCO (Figura 5B), enquanto aos 34 dias após a inundação este efeito cúbico aparece em função de ESH (Figura 6C).

O efeito cúbico da FCO nos teores de Pi aos dois dias após a inundação (Figura 5B) pode estar ligado à expressão e interação de vários efeitos que dependem do teor de carbono orgânico lábil adicionado, uma vez que a maioria dos microrganismos que promovem a dissolução mineral é heterotrófica (Madigan et al., 2000). Em solos inundados destaca-se a proliferação de microrganismos redutores de Fe e de Mn, com o conseqüente aumento da força iônica ao longo dos gradientes de concentração de ácidos orgânicos e de outras moléculas orgânicas e de espécies inorgânicas que se formam entre os sítios de entrada de carbono orgânico lábil (energia) e a matriz do solo com níveis de entropia elevados. Há, no entanto, uma sucessão de populações que se desenvolvem com o passar do tempo.

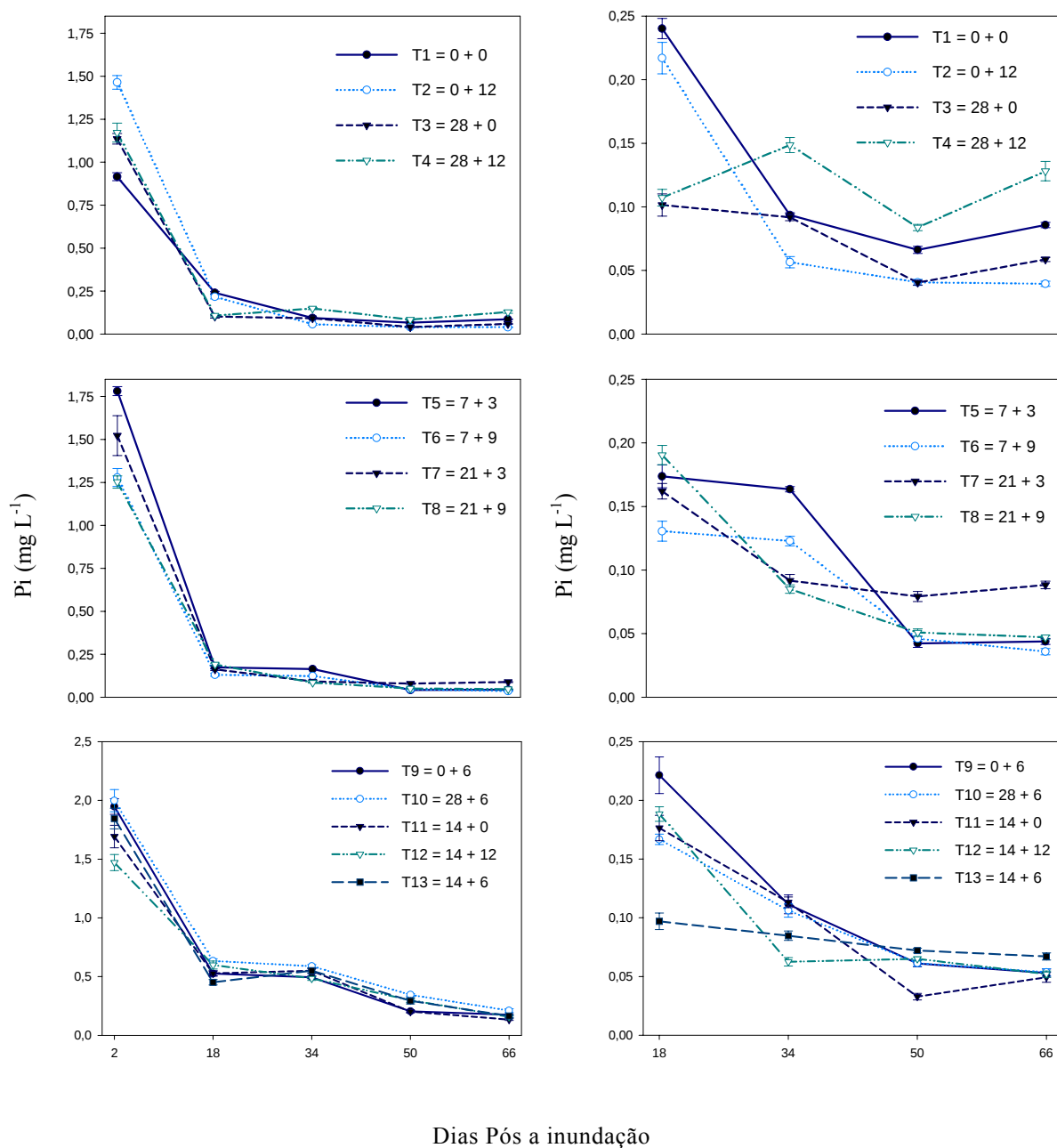


Figura 4. Dinâmica de fósforo inorgânico na solução (Pi) do horizonte B de um LVAd argiloso inundado, em função da adição de ESH e de FCO. À esquerda, todo o período de inundação e à direita, omitida a avaliação aos dois dias (T = tratamento = doses de ESH + FCO, em g kg⁻¹ de solo, respectivamente).

Quadro 4. Regressões múltiplas de fósforo inorgânico em solução (Pi) em função da adição de um extrato de substâncias húmicas (ESH) e uma fonte de carbono (FCO) aos 02, 18, 34, 50 e 66 dias após a inundação (DAIN)

DAIN	Regressão Múltipla	R ²
2	$Pi = 0,958598 + 0,0276482***ESH + 0,351685***FCO - 0,00251193***ESHFCO - 0,00192356***ESH^2 - 0,0644002***FCO^2 + 0,000103262***ESHFCO^2 + 0,0000415321***ESH^3 + 0,00320131***FCO^3$	0,75
18	$Pi = 0,245032 - 0,0223276***ESH - 0,00483704***FCO + 0,000315439***ESHFCO + 0,0016561***ESH^2 + 0,000182019***FCO^2 - 0,00000657812***ESH^2FCO - 0,0000362761***ESH^3$	0,67
34	$Pi = 0,0948959 + 0,0147445***ESH + 0,0102601***FCO - 0,001069***ESHFCO - 0,00132624***ESH^2 - 0,00112513***FCO^2 + 0,0000501052***ESHFCO^2 + 0,0000269546***ESH^2FCO + 0,0000284209***ESH^3$	0,90
50	$Pi = 0,0628739 - 0,00658193***ESH + 0,012138***FCO + 0,000447194***ESHFCO + 0,000449851***ESH^2 - 0,00303657***FCO^2 - 0,00000986991***ESH^2FCO - 0,00000871125***ESH^3 + 0,000157293***FCO^3$	0,73
66	$Pi = 0,0801729 - 0,00713094***ESH + 0,00972357***FCO + 0,000536792***ESH^2 - 0,00324561***FCO^2 + 0,000025401***ESHFCO^2 - 0,0000110742***ESH^3 + 0,000178394***FCO^3$	0,78

O efeito cúbico de Pi em função de palha aos dois dias após a inundação (Figura 5B) sugere que:

- i) os aumentos nos teores de Pi no intervalo de 0,0 a $\pm 3,0 \text{ g kg}^{-1}$ de palha resultaram de teores de carbono orgânico prontamente metabolizável suficientes para diminuir, significativamente, a hidrofobicidade dos capeamentos orgânicos (Dekker & Ritsema, 1994; Kuzyakov et al., 2000; Cozzolino et al., 2001) e, assim, expor superfícies adicionais para a dissolução redutiva de Fe e a conseqüente liberação de P. Por outro lado, o aumento dos teores de Pi neste intervalo experimental para palha sugere que o P solúvel adicionado, adsorvido preferencialmente nas superfícies minerais mais desprotegidas, especialmente sobre a matriz de óxidos e hidróxidos de Fe, pode ter sido solubilizado pela dissolução redutiva ou provocada pela desorção por ácidos orgânicos liberados pelos microrganismos ou presentes na FCO;

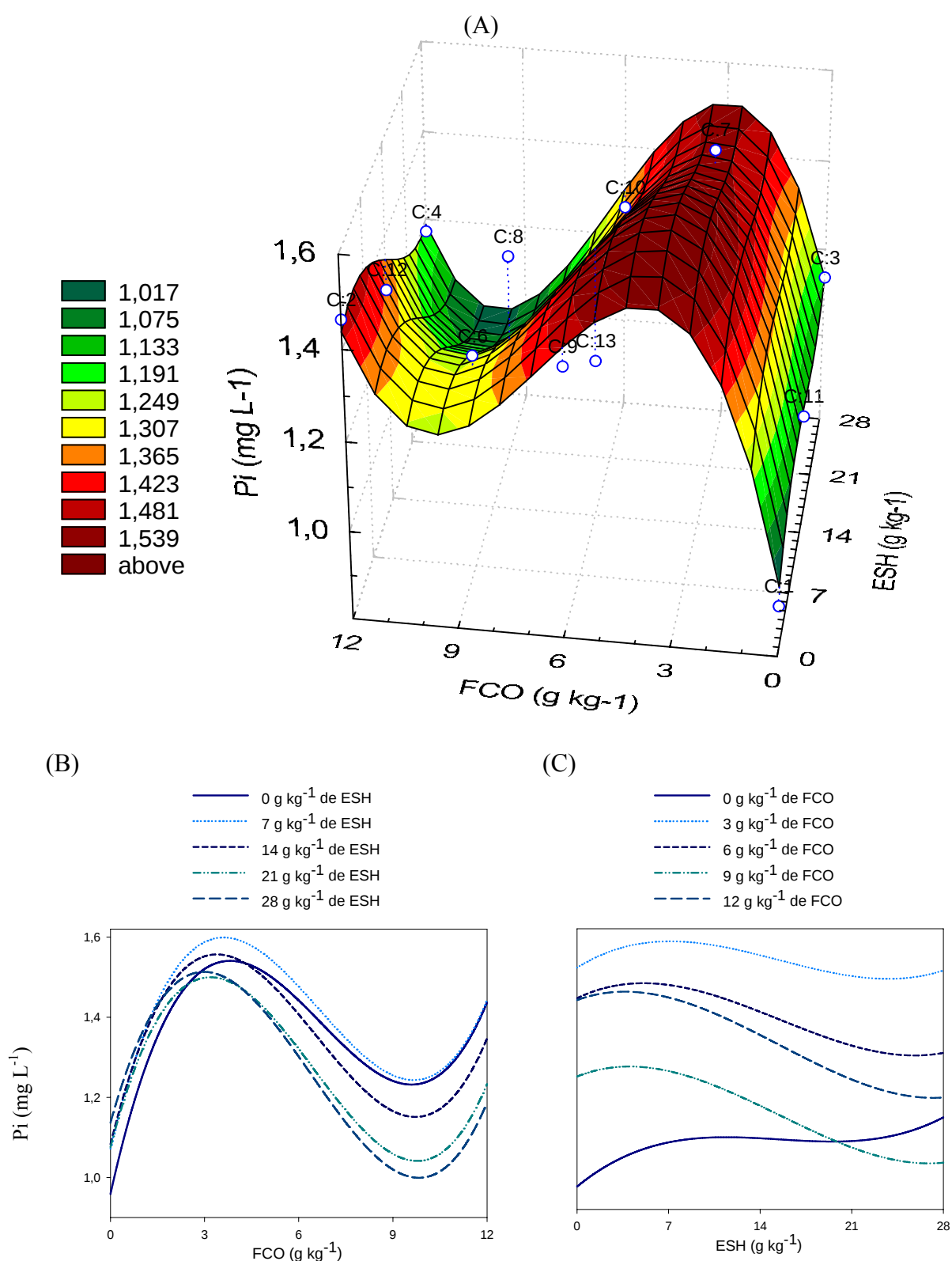


Figura 5. Fósforo inorgânico na solução (P_i) do horizonte B de um LVAd argiloso inundado em função da adição de um extrato de substâncias húmicas (ESH) e uma fonte de carbono (FCO), aos dois dias após a inundação (A); cortes verticais em função de FCO (B) e de ESH (C).

- ii) a diminuição aproximadamente linear nos teores de Pi, no intervalo de $\pm 3,0$ a $\pm 10,0 \text{ g kg}^{-1}$ de palha, pode ser explicada pela possível abertura (exposição) gradual da superfície de adsorção de fosfatos (especialmente, óxidos e hidróxidos de Fe e Al e aluminossilicatos amorfos) como resposta da perda de hidrofobicidade dos capeamentos orgânicos (Bond & Harris, 1964; Debano, 1971; Witter et al., 1991; Dekker & Ritsema, 1994). A diminuição gradual da hidrofobicidade a partir do umedecimento ou inundação de um solo pode ser explicada pela possível ruptura das macromoléculas húmicas em unidades moleculares menores, pelos ácidos orgânicos de baixo peso molecular (Piccolo, 1998; Cozzolino et al., 2001), cujos teores em solução dependem da atividade microbiana e esta dos níveis de carbono orgânico prontamente metabolizável no sistema. Outra explicação possível é que os níveis de energia no sistema seriam suficientes para provocar quantidade considerável de dissolução redutiva de óxidos e hidróxidos de Fe, com a conseqüente reprecipitação de uma matriz de Fe pouco cristalina e finamente particulada, aumentando a capacidade de adsorção de P. No entanto, esta hipótese pode ser questionada, visto que a cinética de redução nesta fase da inundação é muito competitiva com a de reprecipitação no intervalo de tempo anterior aos picos de Fe (neste experimento, 18 dias);
- iii) a recuperação dos teores de Pi no intervalo de $\pm 10,0$ a $12,0 \text{ g kg}^{-1}$ de FCO deve estar relacionada a uma cinética de dissolução da matriz de Fe progressivamente competitiva com a cinética de reprecipitação ou que se sobrepõe à abertura das superfícies de adsorção pelos mecanismos já mencionados.

Aos 34 dias após a inundação, ocorreu um efeito cúbico de Pi em função de ESH (Figura 6C), diferindo daquele observado aos dois dias após a inundação, que apresentou um efeito cúbico de Pi em função de FCO (Figura 5B).

Os picos de Fe, verificados aos 18 dias e drasticamente diminuídos aos 34 dias após a inundação (Figura 2), sugerem que a cinética de precipitação de Fe predomina nesta época e que a expressão das superfícies de adsorção é influenciada, de maneira caótica, pelos eventos que se desenvolvem no tempo e no espaço em um solo inundado. Assim, aos 34 dias após a inundação o efeito cúbico de Pi em solução em função de ESH (Figura 6 C) sugere que:

- i) o aumento de Pi, no intervalo de $0,0$ a $\pm 7,0 \text{ g kg}^{-1}$ de ESH, pode representar o bloqueio progressivo nos sítios de adsorção de fosfatos pelas substâncias húmicas (ESH);

- ii) a diminuição dos teores de Pi no intervalo entre $\pm 7,0$ a $\pm 21,0 \text{ g kg}^{-1}$ de ESH pode ser explicada pela precipitação crescente de uma matriz finamente particulada de óxidos e hidróxidos de Fe e de outros minerais sobre o ESH (extrato de substâncias húmicas) (Warren & Ferris, 1998). Além disso, o Fe recém precipitado finamente particulado (Bertsch & Seaman, 1999), pode se associar sobre a superfície das substâncias húmicas, também podendo explicar o aumento na capacidade de adsorção de fosfatos. A possível ruptura das macromoléculas húmicas em unidades moleculares menores por ácidos orgânicos de baixo peso molecular, proposta por Piccolo (1998) e Cozzolino et al. (2001), representa uma abertura gradual das superfícies das substâncias húmicas a partir do início do período de inundação. Aos 34 dias, os baixos teores de Fe sugerem baixa atividade microbiana e, portanto, teores baixos de ácidos orgânicos de baixo peso molecular. Este cenário de entropia em elevação deve permitir a reorganização das moléculas húmicas em unidades macromoleculares, mais estáveis, possivelmente, com função protetora ampliada sobre partículas minerais. Este cenário de uma fração mineral protegida por capas ainda hidrofílicas, mas precipitadas ou adsorvidas hidrofobicamente entre si (Stevenson, 1994) ou sobre partículas minerais, sugere, na continuidade, a reprecipitação de uma matriz de Fe finamente particulada sobre as substâncias húmicas (Warren & Ferris, 1998), aumentando a capacidade de adsorção de P;
- iii) o aumento de Pi no intervalo de $\pm 21,0$ a $28,0 \text{ g kg}^{-1}$ de ESH (Figura 6C) pode resultar de um nível crítico de substâncias húmicas dispersadas (Piccolo, 1998; Cozzolino et al., 2001) acima do qual aumentaria a complexação de Fe em relação à precipitação, diminuindo gradativamente, neste intervalo, a capacidade de adsorção de P. Além disso, o esgotamento das reservas de carbono orgânico prontamente metabolizável (FCO), denunciado pelos picos de Fe aos 18 dias após a inundação e pela posterior diminuição drástica dos teores de Fe (Figura 2), sugere que o efeito priming (Kuzakov et al., 2000) esteja minimizado e as moléculas húmicas rompidas em unidades moleculares menores estejam em franca reorganização em macromoléculas húmicas (devido aos baixos níveis de ácidos orgânicos em solução) sobre a matriz mineral reprecipitada, diminuindo a capacidade de adsorção de fosfatos, sustentando, assim, teores mais elevados de Pi com o aumento no teor de ESH. A recuperação dos teores de Pi nesse intervalo pode ter sido ocasionado, também, pelos ácidos orgânicos de baixo peso molecular da FCO.

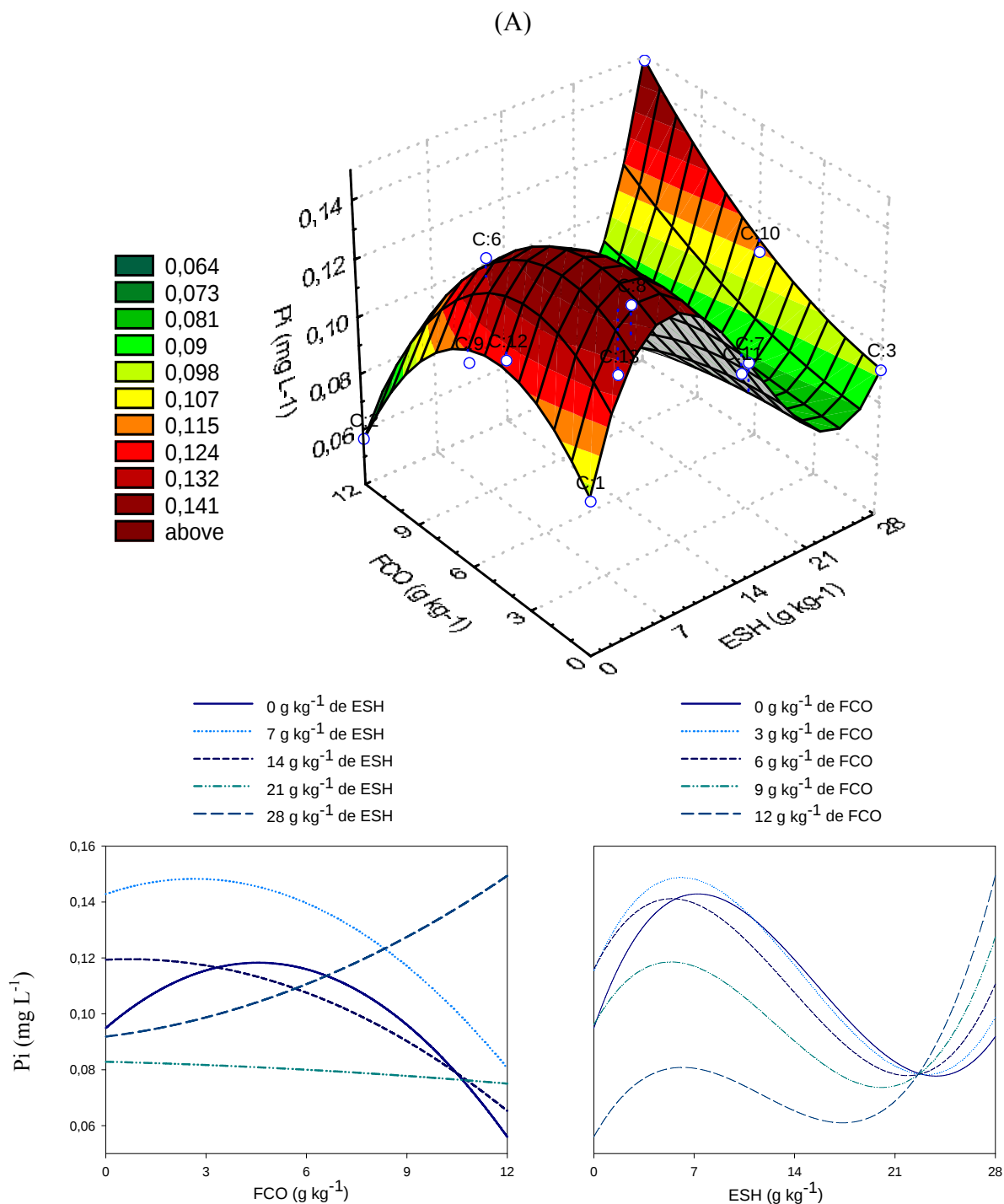


Figura 6. Fósforo inorgânico na solução (P_i) do horizonte B de um LVAd argiloso inundado em função da adição de um estrato de substâncias húmicas (ESH) e FCO, aos 34 dias após a inundação (A); cortes verticais em função de FCO (B) e de ESH (C).

As possíveis explicações para os efeitos cúbicos na adsorção de P apresentados são estanques e representam efeitos que se sobrepõem ao longo de um ciclo de inundação. A adsorção de P é um processo dinâmico e ocorre, especialmente, durante a precipitação de minerais, em solos inundados, especialmente da matriz de Fe (Mayer & Jarrel, 2000; Taillefert et al., 2000; Gunnars et al., 2002). Neste caso, a adsorção de P nos solos e sedimentos de ecossistemas naturais e cultivados é representada, em cada instante, por uma superfície. Esta dinâmica que depende do crescimento das partículas minerais e da formação de novas partículas, incorpora uma terceira dimensão, sendo possível admitir que as partículas minerais em crescimento representam volumes de adsorção, quando o tempo e a dinâmica de adsorção forem considerados.

4.1.3. Dinâmica de P total (Pt) e P orgânico (Po) na solução do solo

A grande maioria dos estudos sobre a dinâmica de P na solução de solos inundados tem se preocupado com as determinações de P_i . Isto se deve à idéia de que o P_i é a forma preferencial de absorção pelas plantas e demais organismos. No entanto, estudos têm demonstrado que as formas orgânicas, especialmente diesterfosfatos (Makarov et al., 2002) podem dominar a disponibilidade de P para as plantas e para os organismos vivos de uma forma geral, principalmente, nos solos de ecossistemas naturais.

A constatação de que a atividade microbiana intensa e flutuante na rizosfera, e em outros sítios esparsos de entrada de carbono orgânico na matriz do solo provoca a dissolução de minerais (Lapeyrie et al., 1987; Jongmans et al., 1987; Godstein et al., 1993; Costerton et al., 1994; Van Breemen et al., 2000; Goldstein, 2000; Madigan et al., 2000) sugere que as concentrações de nutrientes na solução do entorno destes sítios (especialmente na rizosfera) devem ser muito mais elevadas do que as da matriz do solo (Jongmans et al., 1987; Hoffland et al., 1989; Illmer et al., 1995; Kirk & Saleque, 1995).

A intensa atividade microbiana na região da rizosfera, devido à adição continuada e relativamente abundante de carbono orgânico de elevada labilidade (Doebereiner & Baldani, 1997) indica uma elevada cinética (ciclagem) na liberação e consumo de elementos tão importantes como P e N ligados a compostos orgânicos. Isto sugere que as formas orgânicas devem assumir grande participação na disponibilidade de P e N.

Neste estudo, as amostras de solução do solo foram coletadas em canos perfurados e, envoltos, por um tecido de poliéster, assumindo-se que ocorra o equilíbrio entre a matriz da solução e os microsítios de dissolução de minerais. Nestes, as concentrações de espécies orgânicas e inorgânicas em solução são muito mais elevadas do que na matriz da solução, indicando que nos períodos de intensa atividade microbiana se formam gradientes pronunciados entre o interior do biofilme e a matriz da solução do solo inundado. O não-equilíbrio, que tem como força motriz a entrada localizada de matéria orgânica lábil no solo, possibilita a formação de gradientes, especialmente de elementos em solução, Eh e pH. Este estado de não-equilíbrio é uma forma de ordem e organização do sistema (Prigogine, 1976; Zaveh & Lieberman, 1993) e que se contrapõe à entropia (Szabolcs, 1994).

A dissolução de minerais, desencadeada pela elevada concentração de ácidos orgânicos de origem microbiana nos biofilmes, promove o aumento acentuado de espécies em solução e gradientes a microdistâncias ainda dentro do biofilme (Madigan et al., 2000; Goldstein, 2000), sugerindo que as concentrações de elementos em solução variam a curtas distâncias e se encontram em um flutuante e permanente não-equilíbrio entre os sítios de intensa atividade microbiana e a matriz da solução do solo. Assim, as maiores concentrações ocorrem no interior dos biofilmes ativos ou sítios de intensa atividade microbiana e as menores concentrações na matriz da solução do solo (Goldstein, 2000).

As concentrações de P orgânico (Po) têm sido mais elevadas nos sítios de intensa atividade microbiana, sugerindo que a oferta de fósforo ligado a compostos orgânicos seja ainda mais expressiva, por exemplo, na rizosfera onde a oferta de carbono orgânico lábil é contínua e com intensidade oscilante durante uma estação de crescimento (Lemieux, 1997).

No Quadro 5 estão apresentadas as regressões múltiplas para P orgânico (Po), P total (Pt) e Po (%).

Quadro 5. Regressões múltiplas de fósforo orgânico (Po), fósforo total (Pt) e Po (%) em solução em função da adição de um extrato de substâncias húmicas (ESH) e uma fonte de carbono (FCO) aos 02, 18, 34, 50 e 66 dias após a inundação (DAIN)

DAIN	Regressões múltiplas para Po	R ²
2	$Po = 1,09896 - 0,0535706***ESH + 0,0113523^{NS}FCO + 0,00570492***ESHFCO + 0,00138725***ESH^2 - 0,0280917***FCO^2 - 0,000368214***ESHFCO^2 + 0,00190443***FCO^3$	0,84
18	$Po = 0,2452047 - 0,000897551^{NS}ESH + 0,0130275***FCO - 0,0000634433^{NS}ESHFCO + 0,000650214*ESH^2 + 0,0000323094^oFCO^2ESH - 0,000016371**ESH^3 - 0,0000547597**FCO^3$	0,91
34	$Po = 0,326962 - 0,00328927^oESH + 0,0115173***FCO - 0,000780216***ESHFCO + 0,00115995***ESH^2 - 0,00122645***FCO^2 + 0,000045391***ESH^2FCO + 0,0000239472^oFCO^2ESH - 0,0000375865***ESH^3$	0,72
50	$Po = 0,146219 - 0,00807049***ESH - 0,0107908***FCO + 0,00222584***ESHFCO + 0,000930098***ESH^2 + 0,00119484***FCO^2 - 0,00015744***ESHFCO^2 - 0,0000163748***ESH^2FCO - 0,0000228166***ESH^3$	0,93
66	$Po = 0,0933755 - 0,0151397***ESH - 0,00425655^{NS}FCO + 0,0000518166^oESHFCO + 0,00171687***ESH^2 + 0,0039197***FCO^2 - 0,000040819***ESH^3 - 0,000285568***FCO^3$	0,51
Regressões múltiplas para Pt		
2	$Pt = 2,04344 - 0,02644***ESH + 0,35949***FCO + 0,00169^oESHFCO - 0,09029***FCO^2 + 0,00004573^oESH^2FCO - 0,00024659***ESHFCO^2 + 0,00002287***ESH^3 + 0,00497***FCO^3$	0,98
18	$Pt = 0,513245 - 0,0194224***ESH - 0,0367662***FCO + 0,00115282***ESHFCO + 0,00187341***ESH^2 + 0,00832363***FCO^2 - 0,0000581079*ESHFCO^2 - 0,0000434208***ESH^3 - 0,000427495***FCO^3$	0,76
34	$Pt = 0,421858 + 0,0114552***ESH + 0,0217775***FCO - 0,00184922***ESHFCO - 0,000166289^{NS}ESH^2 - 0,00235158***FCO^2 + 0,0000723456***ESH^2FCO + 0,0000740524***FCO^2ESH - 0,00000916556*ESH^3$	0,80
50	$Pt = 0,208914 - 0,0140096***ESH - 0,0087764**FCO + 0,0024264***ESHFCO + 0,00138449***ESH^2 + 0,000872374***FCO^2 - 0,0000210235***ESH^2FCO - 0,000149071***ESHFCO^2 - 0,0000323819***ESH^3$	0,91
66	$Pt = 0,177467 - 0,0215345***ESH + 0,00125784^{NS}FCO + 0,000352472***ESHFCO + 0,0021448***ESH^2 + 0,0010297^{NS}FCO^2 - 0,0000493012***ESH^3 - 0,000107274**FCO^3$	0,65
Regressões múltiplas para Po (%)		
2	$Po (\%) = 53,15774 - 1,86807***ESH - 2,423604**FCO + 0,0467882***ESH^2 - 0,599233**FCO^2 + 0,150002***ESHFCO - 0,0133279***ESH*FCO^2 + 0,0024947*FCOESH^2 + 0,0505952***FCO^3$	0,75
18	$Po (\%) = 48,7229 + 3,19576***ESH - 0,1943366***ESHFCO - 0,1687063***ESH^2 + 0,5696954***FCO^2 + 0,0021723***ESH^2FCO + 0,0098448***ESHFCO^2 + 0,0032522***ESH^3 - 0,0420864***FCO^3$	0,92
34	$Po (\%) = 77,3669 - 2,59397***ESH + 0,113165***ESHFCO + 0,27379***ESH^2 - 0,158851***FCO^2 - 0,0017707***ESH^2FCO - 0,00652989***ESHFCO^2 - 0,00645686***ESH^3 + 0,0168146***FCO^3$	0,92
50	$Po (\%) = 69,66357 + 1,392463***ESH - 4,487426***FCO + 0,0489311*ESHFCO - 0,0390568*ESH^2 + 0,962001***FCO^2 + 0,0021733***ESH^2FCO - 0,0154803***ESHFCO^2 - 0,0417939***FCO^3$	0,79
66	$Po (\%) = 52,7523 + 1,474946***ESH + 0,3152455^{NS}FCO - 0,0318358^{NS}ESHFCO - 0,0761516***ESH^2 + 0,7320054***FCO^2 - 0,0059327**ESHFCO^2 + 0,001565**ESH^3 - 0,0500869***FCO^3$	0,55

Na Figura 7 estão apresentados os teores de P total em solução (Pt) para os treze tratamentos; seguindo o mesmo comportamento observado para Pi. As superfícies de resposta de Pt em função de ESH e palha mostraram um forte efeito cúbico da palha aos dois dias (Figura 8) enquanto aos 34 dias (Figura 9) após a inundação, aparece forte interação positiva entre palha e ESH.

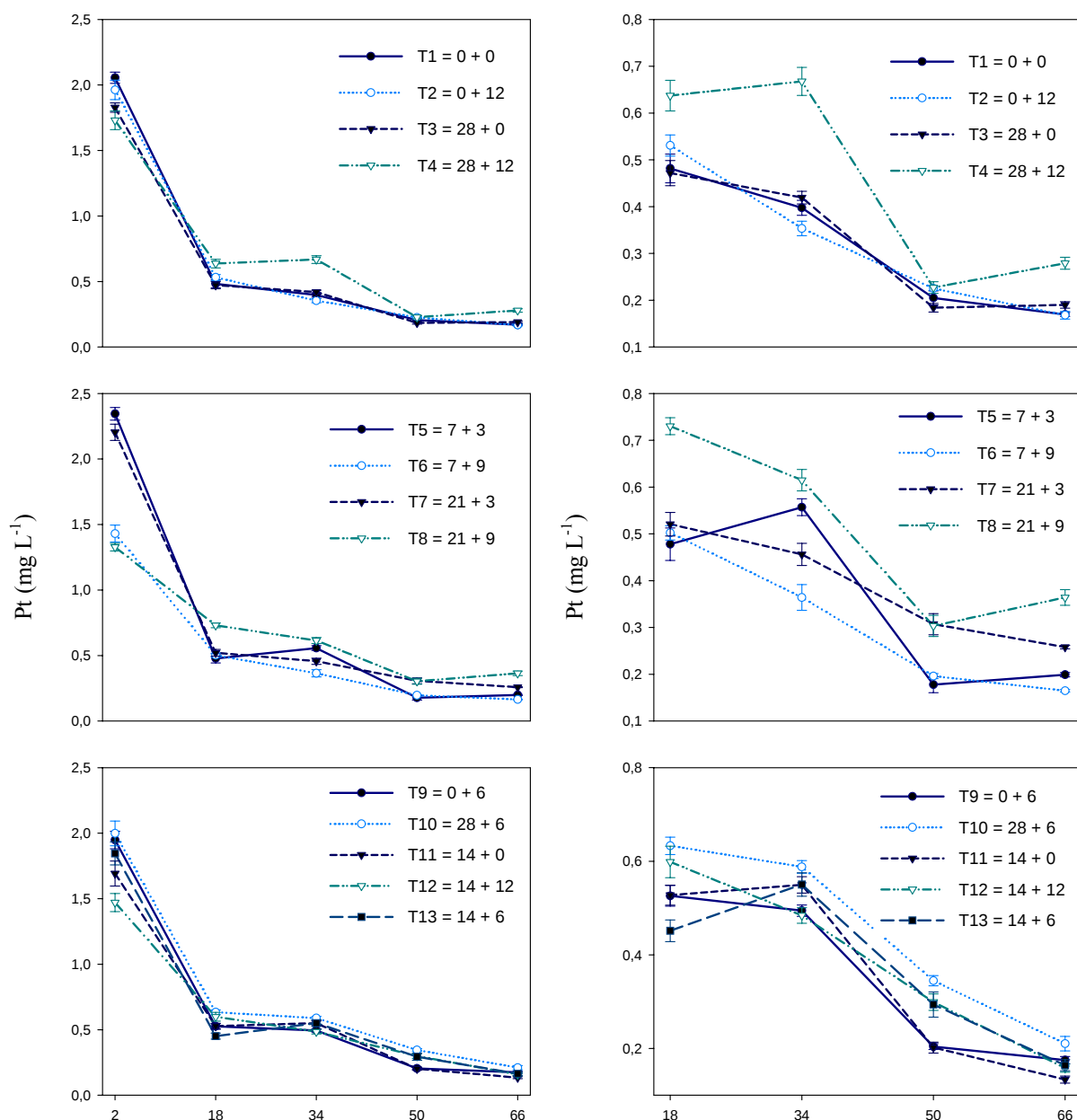


Figura 7. Dinâmica de fósforo total na solução (Pt) do horizonte B de um LVAd argiloso inundado, em função da adição de ESH e FCO. À esquerda está apresentado todo o período de inundação e à direita está omitida a avaliação aos dois dias. (T = tratamento = doses, em g kg⁻¹, de ESH + FCO, respectivamente).

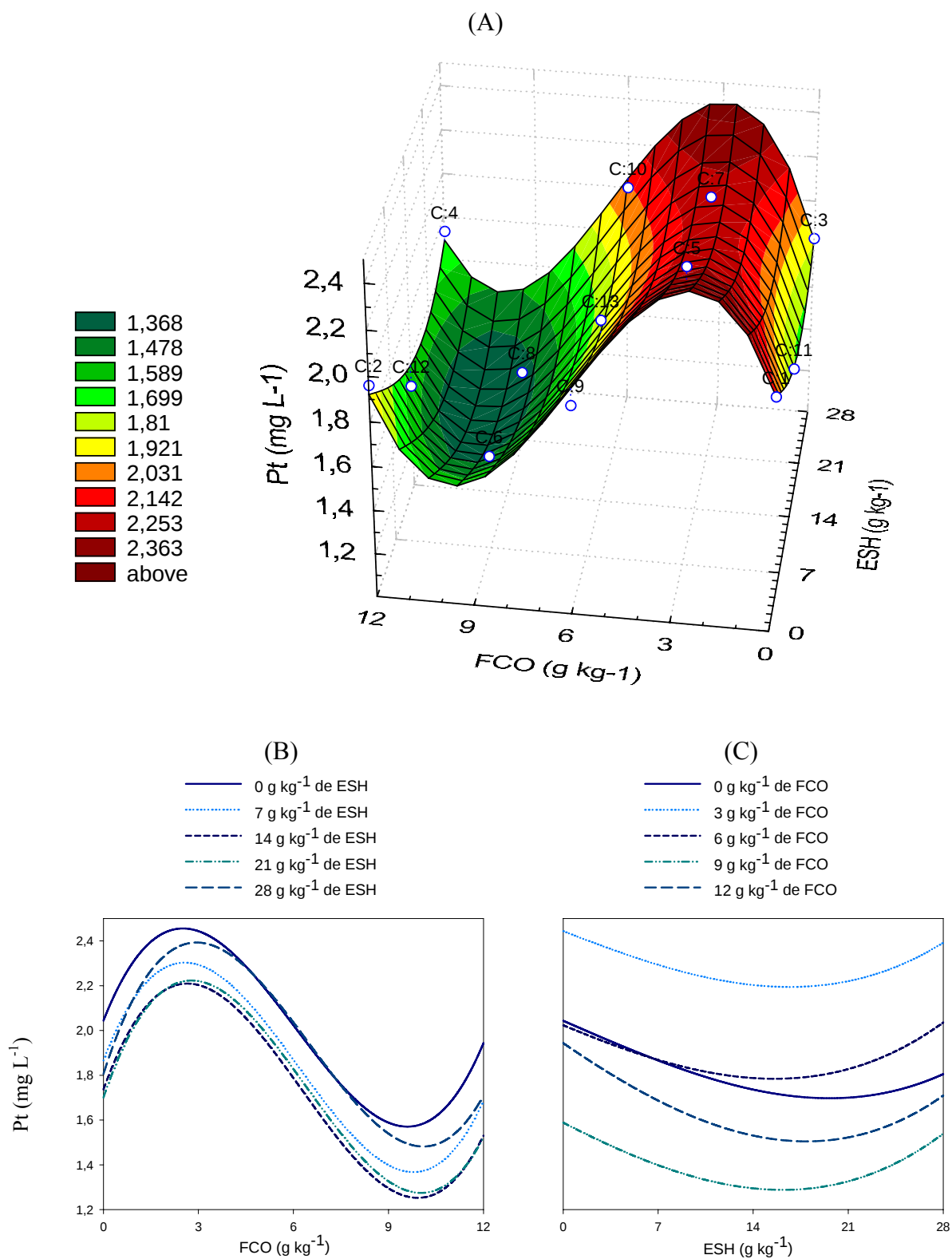


Figura 8. Fósforo total na solução (Pt) do horizonte B de um LVAd argiloso inundado, em função da adição de ESH e FCO, aos dois dias após a inundação (A); cortes verticais em função da adição de FCO (B) e de ESH (C).

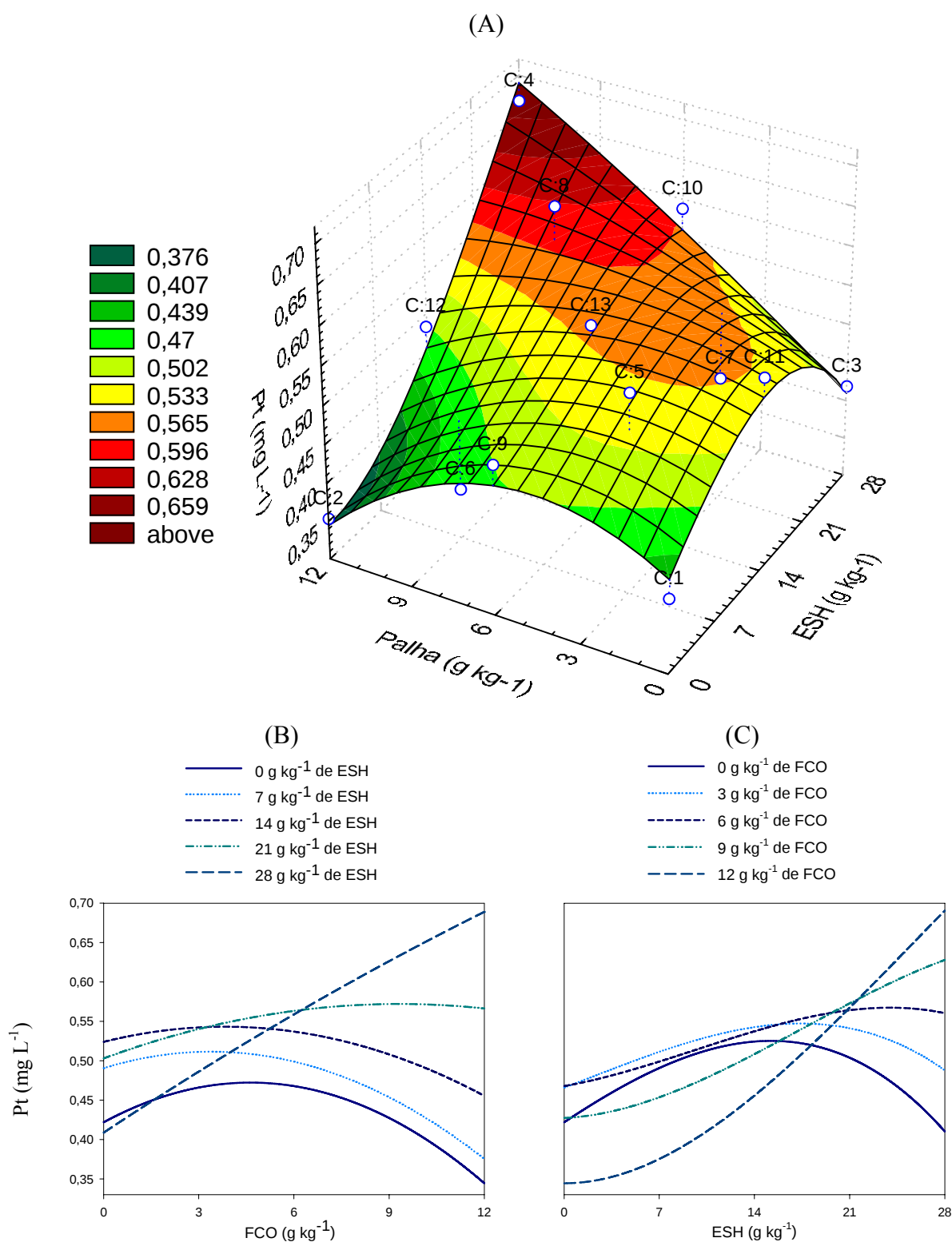


Figura 9. Fósforo total na solução (Pt) do horizonte B de um LVAd argiloso inundado, em função da adição de ESH e FCO, aos 34 dias após a inundação (A); cortes verticais em função de FCO (B) e de ESH (C).

Sendo o comportamento para os teores de Pt ($P_i + P_o$) semelhante ao verificado para P_i , as possíveis explicações para este comportamento são as mesmas já apresentadas para P_i . No entanto, não se observam os efeitos cúbicos de Pt em função de ESH aos 34 dias (Figura 9C) observados para P_i (Figura 6C). A diferença se deve ao P_o que, nesta fase do período de inundação, deve sustentar a oferta de P em solução.

Os teores de P_o se mantiveram relativamente constantes aos 18 e aos 34 dias após a inundação, na segunda e terceira determinações, respectivamente (Figura 10).

As concentrações de P_o foram influenciadas, positivamente, pela palha e pela ESH, mostrando forte interação positiva entre os dois fatores em estudo, especialmente em suas doses mais elevadas (Figuras 11 e 12). Constatou-se aos 18 dias, um forte efeito de palha e do ESH nos teores de P_o (Figura 11), enquanto aos 34 dias (Figura 12), estes efeitos foram particularmente evidentes nas doses mais altas destes fatores. Este fato indica um esgotamento dos níveis de energia em um sistema com entrada limitada e pontual de uma fonte de carbono orgânico lábil (palha) no momento da inundação.

A interação positiva entre FCO e ESH nos teores de P_o , especialmente para as doses mais altas destes fatores, sugere um efeito priming (Löhnis, 1925; Bingemann et al., 1953; Kuzyakov et al., 2000; Fu & Cheng, 2002), definidos como alterações significativas e imediatas no consumo de matéria orgânica do solo por tratamentos relativamente moderados neste. Tais efeitos se refletem, principalmente, no aumento da atividade microbiana, responsável pela incorporação de P em compostos orgânicos, incluindo P orgânico, liberado gradativamente com a morte dos microrganismos (Alphei et al., 1996). O limite superior do espaço experimental para FCO (12 g kg^{-1}) representa uma aplicação de 24 t ha^{-1} de palha de *P. purpureum* e deve ter fornecido quantidades expressivas de P_i e P_o para a solução do solo inundado.

A adsorção de P orgânico na fração mineral segue, em princípio, mecanismos semelhantes aos da adsorção de P inorgânico (Ognalaga et al., 1994). Embora no espaço experimental de $\pm 3,0$ a $\pm 10 \text{ g kg}^{-1}$ de palha tenha ocorrido diminuição nos teores de P_i (Figura 5B), os teores de P_o aumentaram em todo o espaço experimental, especialmente para a combinação das doses mais altas de ESH e FCO (Figuras 11 e 12). Estes dados denotam a importância do P orgânico na sustentação de P em solução, principalmente nos períodos mais avançados de inundação. O possível consumo extra da fração estabilizada da matéria orgânica do solo pelo aumento nos teores de CO prontamente metabolizável pode resultar em aumentos na disponibilidade de P na solução do solo (Nziguheba et al., 1998). Isto deve envolver, além da dissolução de fosfatos inorgânicos, a mineralização da matéria orgânica, na disponibilização de P para a solução.

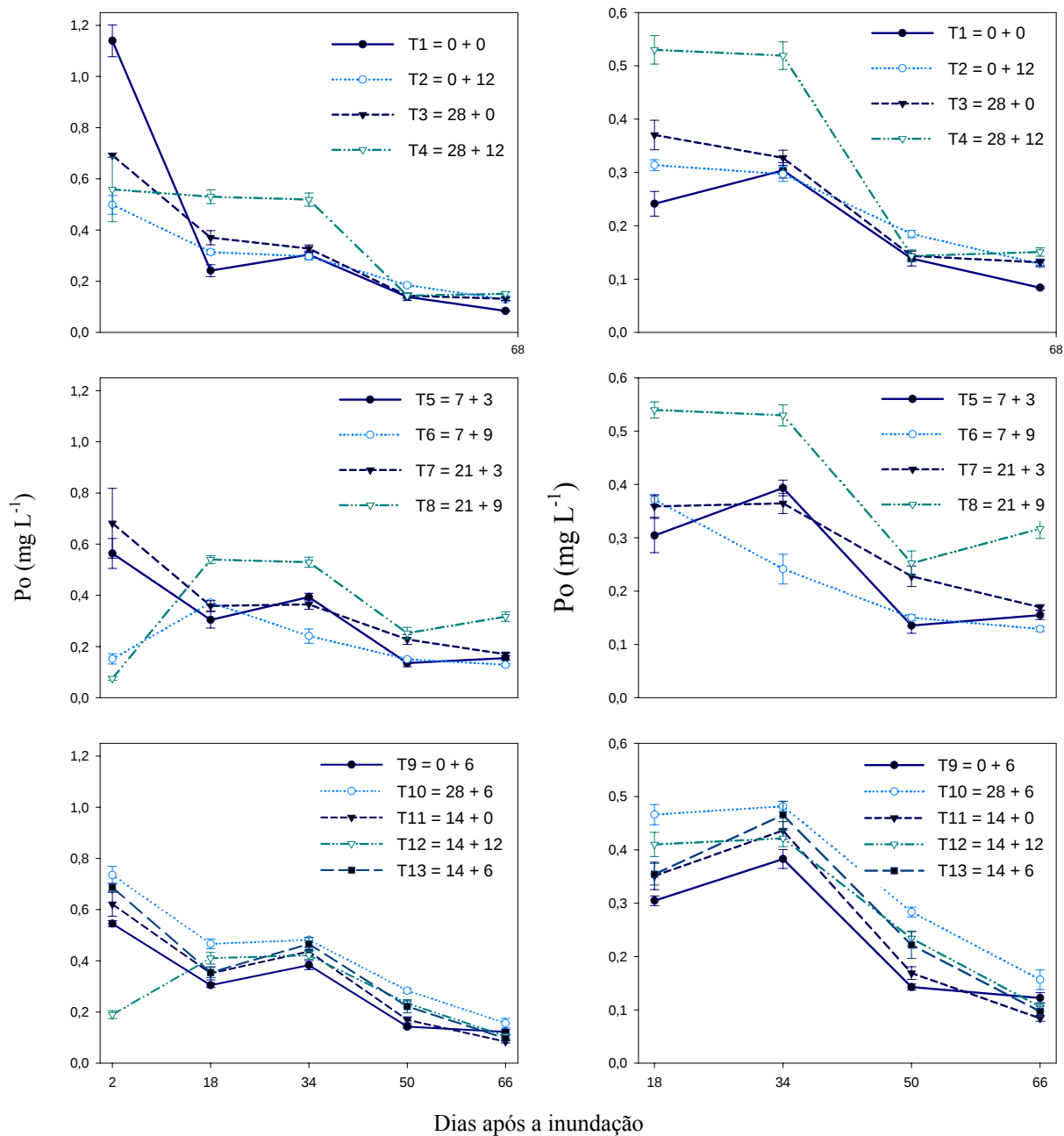


Figura 10. Dinâmica de fósforo orgânico na solução (P_o) do horizonte B de um LVAd argiloso inundado, em função da adição de ESH e FCO. (T = tratamento = doses, em g kg^{-1} , de ESH + FCO, respectivamente).

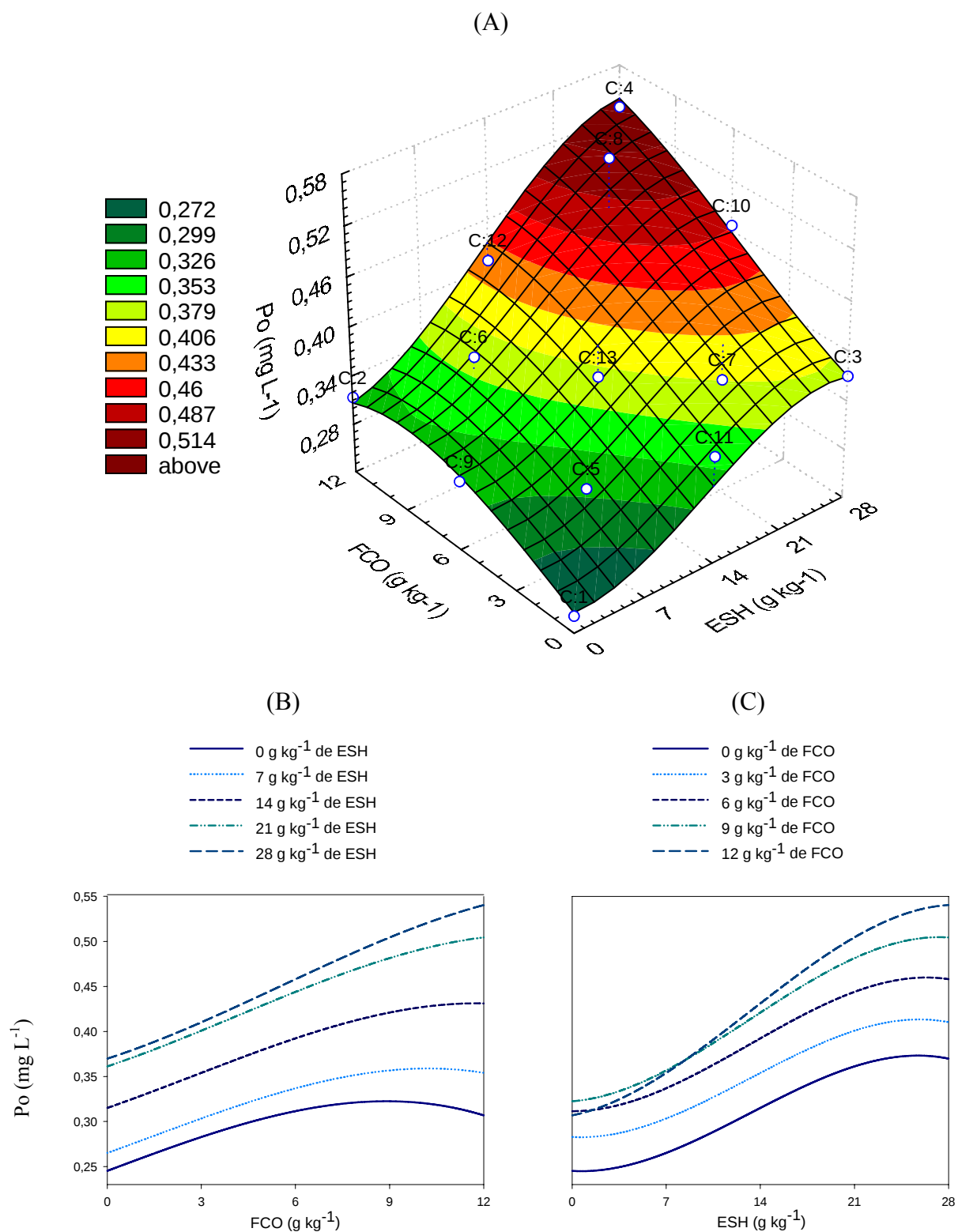


Figura 11. Fósforo orgânico na solução (P_o) do horizonte B de um LVAd argiloso inundado, em função da adição de ESH e FCO, aos 18 dias após a inundação (A); cortes verticais em função de FCO (B) e de ESH (C).

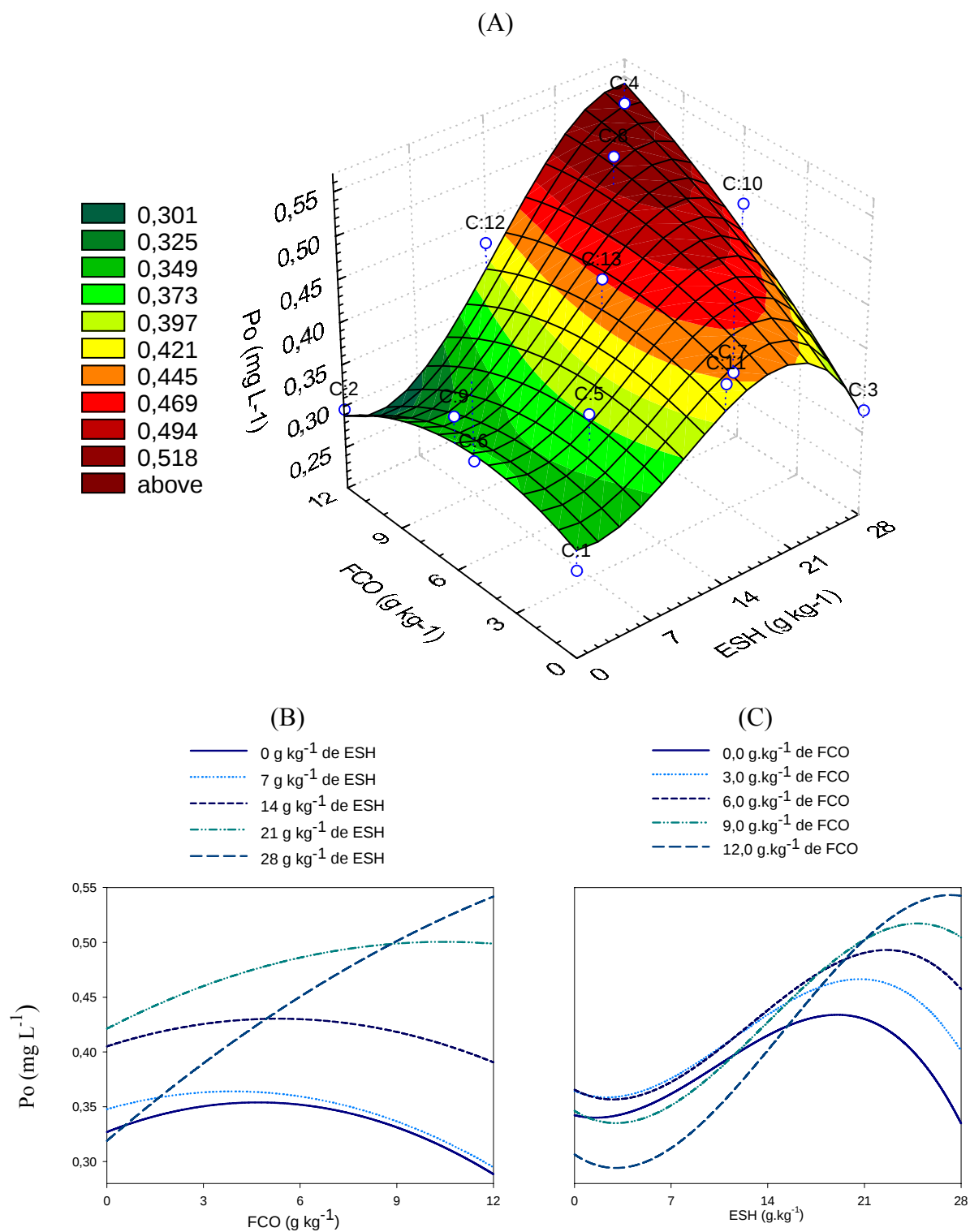


Figura 12. Fósforo orgânico na solução (P_o) do horizonte B de um LVAd argiloso inundado, em função da adição de ESH e FCO, aos 34 dias após a inundação (A); cortes verticais em função de FCO (B) e de ESH (C).

A dinâmica de P orgânico (Po %), em relação ao Pt, mostra um aumento nos percentuais de P orgânico dos dois aos 18 dias quando os valores de Po (%) se mantiveram relativamente constantes até aos 50 dias, diminuindo ligeiramente até aos 66 dias após a inundação (Figura 13). Isto mostra que o P orgânico domina a oferta de P em solução, especialmente quando os teores de Pi são muito baixos, nos períodos mais avançados de inundação.

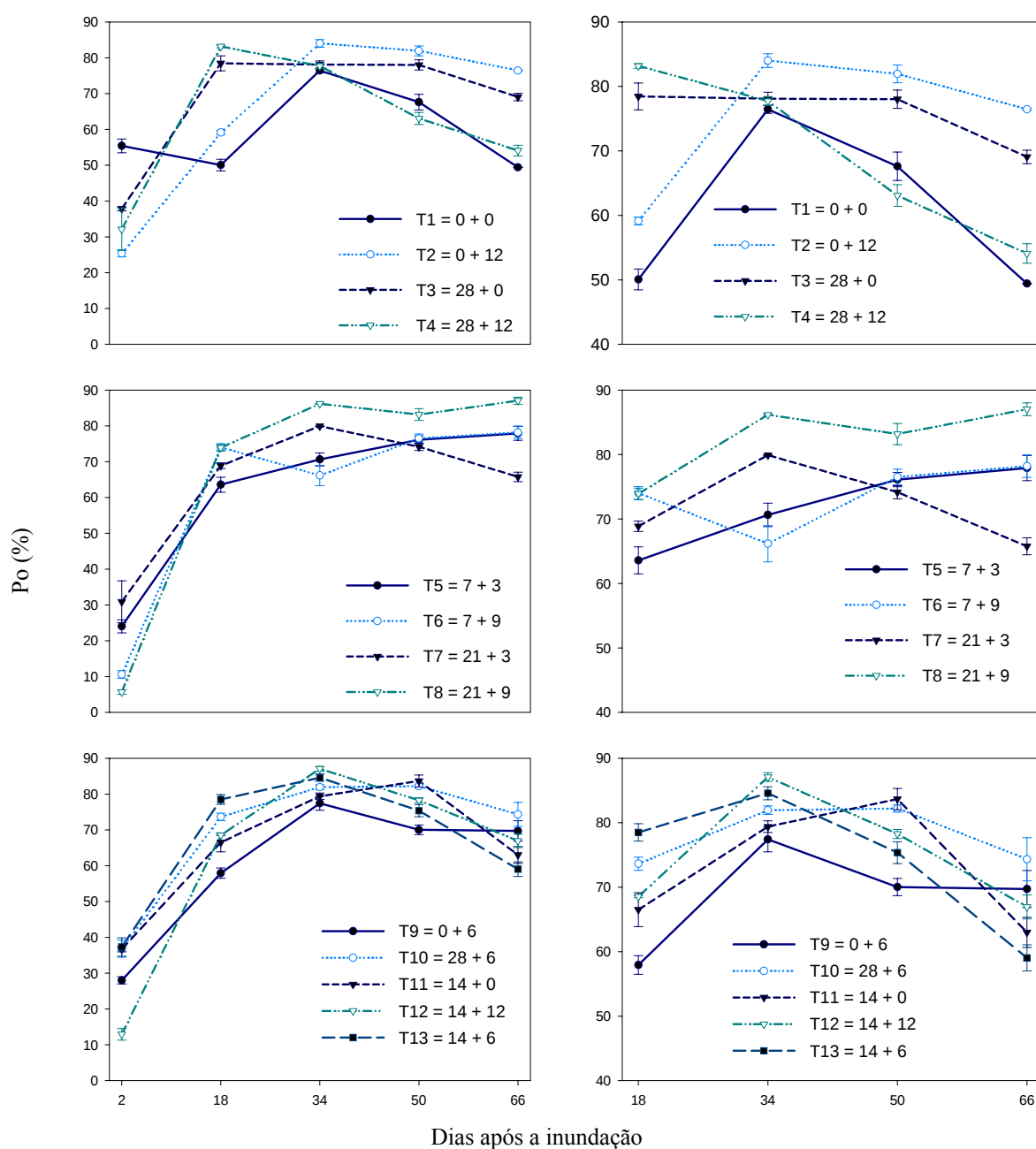


Figura 13. Dinâmica de Po (%) no horizonte B de um LVAd argiloso inundado, em função da adição de ESH e FCO. (T = tratamento = doses, em g kg^{-1} , de ESH + FCO, respectivamente).

A superfície de resposta de Po (%) aos 34 dias após a inundação (Figura 14A), revela um efeito marcante da palha apenas acima de 10 g kg^{-1} , para os cortes em 0,0, 7,0, 14,0 e $21,0 \text{ g kg}^{-1}$ de ESH, sugerindo que o espaço experimental deveria ser mais amplo (Figura 14B).

No corte em $28,0 \text{ g kg}^{-1}$ de ESH, os valores de Po (%) se mantiveram oscilantes em todo o espaço experimental de FCO (0,0 a $12,0 \text{ g kg}^{-1}$; Figura 14B), sugerindo que os níveis de energia adicionados foram insuficientes para romper as capas hidrofóbicas e possibilitar um nível de atividade microbiana capaz de aumentar a participação relativa de Po na solução. No início do período de inundação a atividade microbiana pode imobilizar P, diminuindo os teores de P em solução. Isto fica evidente na Figura 12B onde os incrementos de Po em função de ESH são maiores nos cortes para as doses mais altas de FCO, sugerindo-se efeito priming da FCO sobre ESH, como também observado em outros trabalhos (Kuzyakov et al., 2000; Cozzolino et al., 2001). A interação positiva entre FCO e ESH sobre os teores de P em solução, especialmente para as doses mais altas de palha, indica que aumentos nos níveis de proteção da fração mineral por capeamento hidrofóbico exigem maiores níveis de energia (carbono orgânico lábil) para romper tal proteção (Figuras 12A e C). A hidrofobicidade não é uma propriedade estática e pode ser variável ao longo de uma estação úmida (Bond & Harris, 1964; Debano, 1971; Witter et al., 1991; Dekker & Ritsema, 1994) ou de crescimento. Esta variabilidade no nível de hidrofobicidade ou de repelência à água sugere que a mesma funcione como um mecanismo de proteção do sistema contra a adsorção de P e a dissolução de minerais no início de uma estação de crescimento.

Para explicar o efeito cúbico de Po (%) em função de ESH, aos 34 dias após a inundação (Figura 14C), é interessante voltar à Figura 6C, que mostra comportamento inverso de Pi em relação a Po (%) em função de ESH também aos 34 dias. Como o Po (%) surge da relação percentual $(\text{Po} \times 100)/\text{Pt}$, a diminuição de Pi representa aumento em Po (%) e vice-versa, já que o Po sustenta a oferta de P em solução, especialmente após os picos de Fe (Figura 13). Embora a adsorção de Po siga mecanismos semelhantes aos da adsorção de Pi (Ognalaga et al., 1994), a interação do Po com as matrizes de adsorção deve se restringir à superfície dos óxidos e hidróxidos de Fe e Al e aluminossilicatos amorfos, enquanto para Pi, estudos recentes (Mayer & Jarrell, 2000; Taillefert et al., 2000; Gunnars et al., 2002) mostraram que ocorre a incorporação de P durante o crescimento das partículas minerais. Além disso, a incorporação de P pelos microrganismos deve sustentar a oferta de Po, mesmo após os picos de atividade microbiana, identificados pelos picos de Fe em solos inundados.

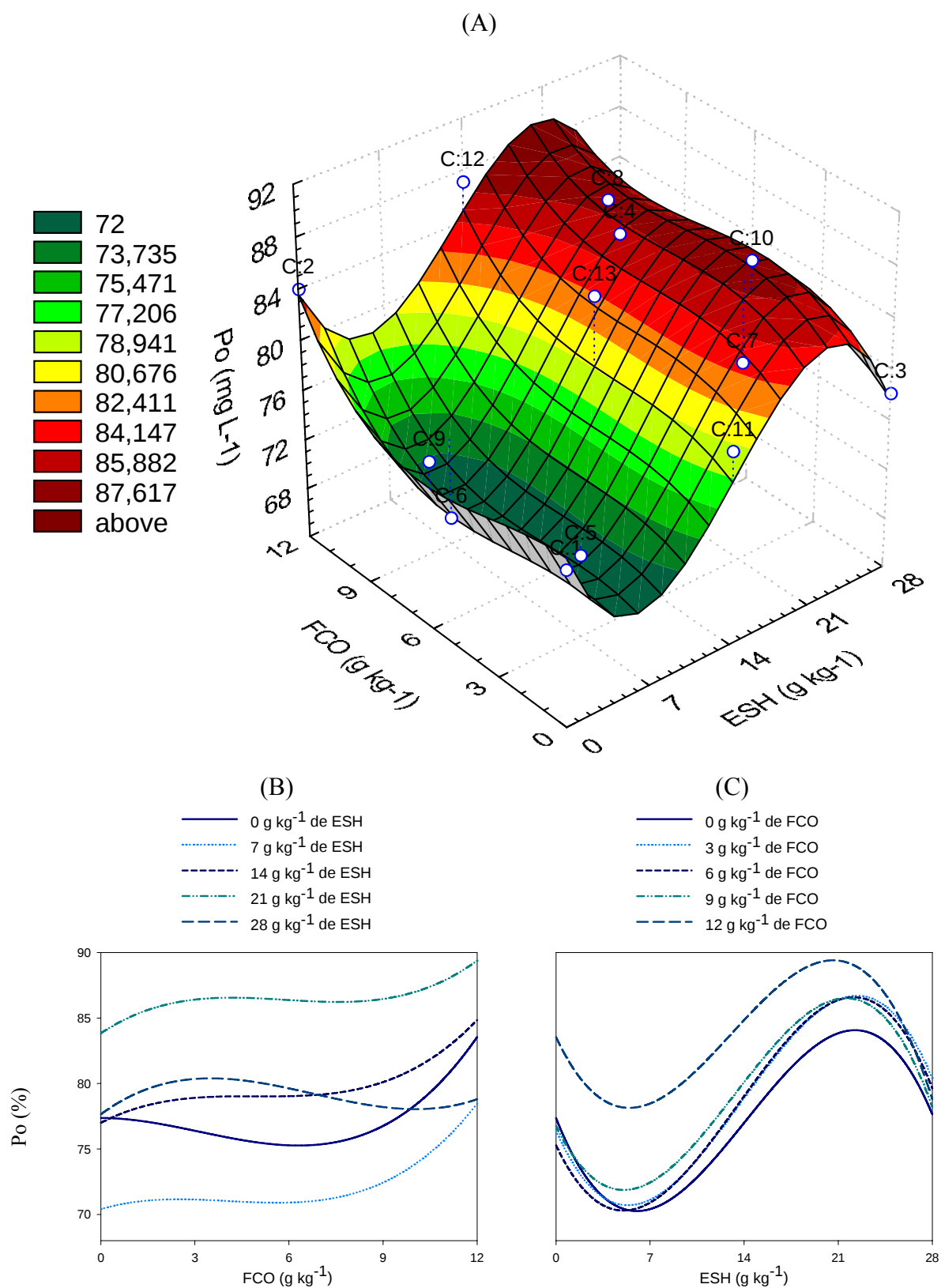


Figura 14. Po (%) no horizonte B de um LVAd argiloso inundado, em função da adição de ESH e FCO, aos 34 dias após a inundação (A); cortes verticais em função de FCO (B) e de ESH (C).

4.1.4. Adsorção de P em amostras secas ao final do período de inundação

A adsorção de P foi estimada por P remanescente, P rem (Alvarez et al., 2000). Nos gráficos estão apresentados os dados de P rem e, portanto, a adsorção de P é obtida como segue: $P \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = 60 \text{ mg L}^{-1} \times (1 - \frac{P_{\text{rem}} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}}{60 \text{ mg L}^{-1}})$.

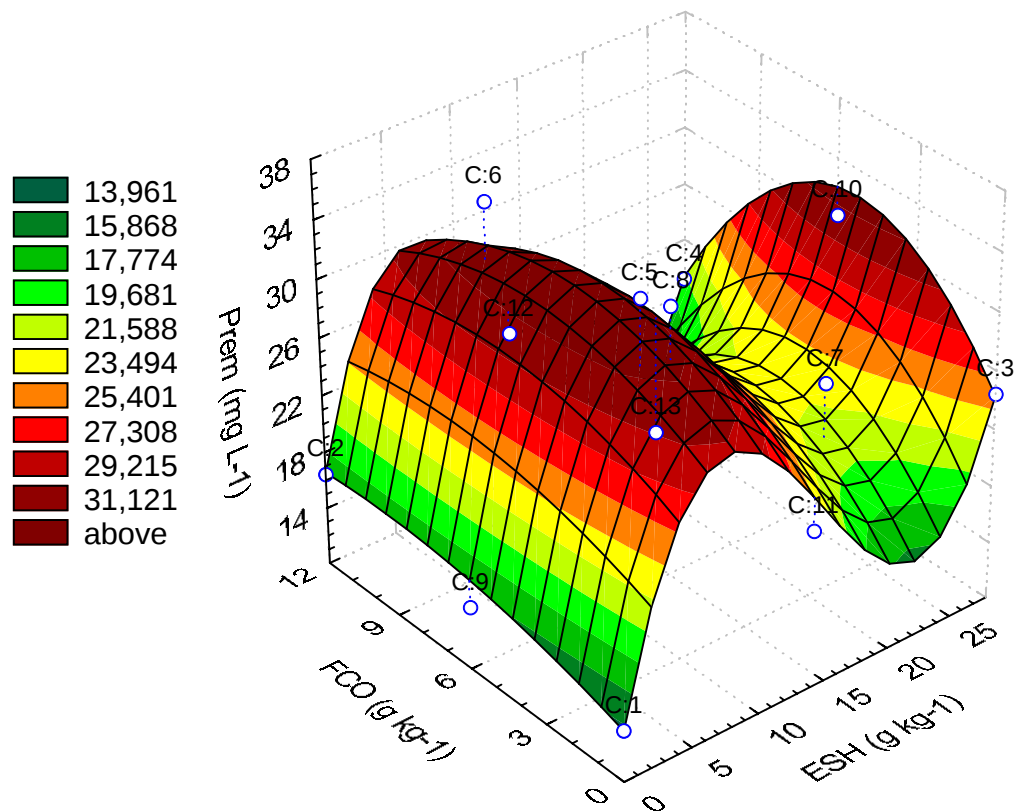
A adsorção de P neste solo seguiu um efeito quadrático para FCO (Figura 15B) e cúbico para ESH (Figura 15C).

As substâncias húmicas foram adicionadas na forma de uma suspensão húmica em seis etapas, ou seja, ao longo de seis ciclos de umedecimento e secagem. Este procedimento, possivelmente, permitiu a formação de capeamentos hidrofóbicos sobre as partículas estruturais. A hidrofobicidade ou repelência do solo à água é uma propriedade dinâmica e atinge valores máximos quando os solos estão secos e diminui gradualmente ou até desaparece à medida que os solos se tornam úmidos (Bond & Harris, 1964; Debano, 1971; Witter et al., 1991; Ritsema & Dekker, 1994).

O fatorial ESH-FCO permitiu verificar um forte efeito protetor (físico e químico) das substâncias húmicas (ESH) contra a dissolução redutiva de Fe (Figura 3C) e um forte efeito da FCO na dissolução redutiva de Fe (Figura 3B). Estas reações de dissolução redutiva e de reprecipitação de uma fração mais exposta da matriz de Fe (parte externa dos agregados) resulta na reorganização do sistema, incluindo a precipitação de uma matriz de Fe finamente particulada, muito reativa (Willett & Higgins, 1980; Bradley et al., 1984; Mello, 1991; Mello et al., 1998; Ferrando et al., 2002), preferencialmente sobre as unidades estruturais e até sobre as superfícies de origem biológica (bactérias, fungos, substâncias húmicas) (Warren & Ferris, 1998) e, especialmente, a formação de assembléias minerais e organominerais (Bertsch & Seaman, 1999).

Tanto o capeamento orgânico como a agregação de colóides minerais e organominerais têm a sua formação intensificada com a secagem do solo. A perda de umidade resulta no aumento da força iônica, contração da dupla camada difusa e na aproximação entre os colóides orgânicos e minerais. A partir de um limite crítico de aproximação, a interação entre as partículas coloidais se torna estável (Novotny & Martin-Neto, 1999). Este processo conduz à formação de agregados de partículas minerais e organominerais, resultando em empacotamento (fechamento) drástico nas superfícies de adsorção com a secagem do solo, que continua ocorrendo lentamente durante a armazenagem das amostras secas ao ar (Barrow, 1983; Bramley et al., 1992), visto que, amostras secas ao ar podem apresentar água em parte dos microporos (Glinski & Lipiec, 1990) e, portanto, favorecer a continuidade das reações nos microporos.

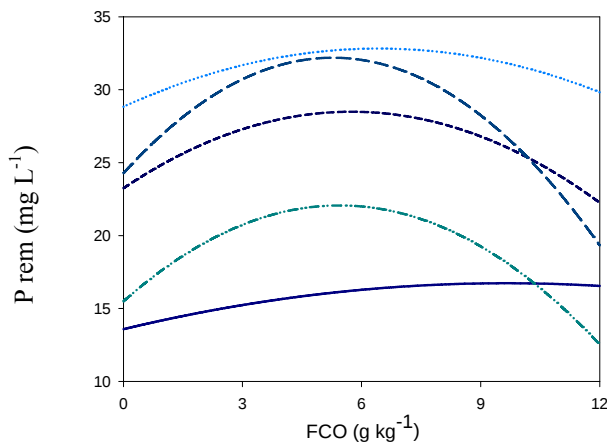
(A)



$$P_{rem} = 13,58336 + 4,557947***ESH + 0,6531665**FCO + 0,0839024***ESHFCO - 0,4034066***ESH^2 - 0,0338414*FCO^2 - 0,0089522***ESHFCO^2 + 0,0090806***ESH^3 \quad R^2 = 0,78$$

(B)

- 0 g kg⁻¹ de ESH
- 7 g kg⁻¹ de ESH
- - - 14 g kg⁻¹ de ESH
- · - 21 g kg⁻¹ de ESH
- - - 28 g kg⁻¹ de ESH



(C)

- 0 g kg⁻¹ de FCO
- 3 g kg⁻¹ de FCO
- - - 6 g kg⁻¹ de FCO
- · - 9 g kg⁻¹ de FCO
- - - 12 g kg⁻¹ de FCO

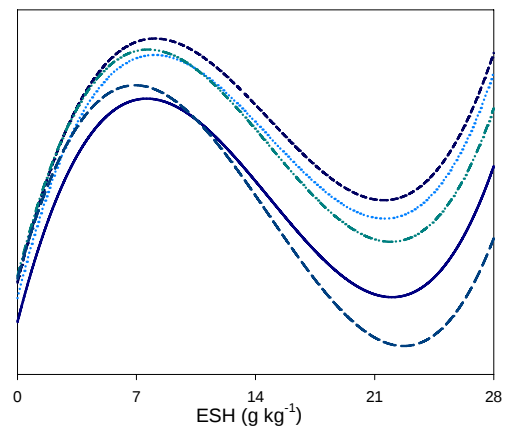


Figura 15. Adsorção de P avaliada por P remanescente (P_{rem}) em amostras secas do horizonte B de um LVAd argiloso inundado, em função da adição de ESH e de FCO (A); cortes verticais em função de FCO (B) e de ESH (C).

Neste experimento, as determinações de P remanescente foram realizadas em amostras secas ao ar, portanto, com capeamentos orgânicos hidrofóbicos (Ritsema & Dekker, 1994) e assembléias minerais e organominerais (Bertsch & Seaman, 1999; Novotny & Martin-Neto, 1999) representando um elevado nível de fechamento ou empacotamento do sistema. Nestas condições, a superfície de resposta de P remanescente em função de ESH e de FCO mostra diminuição na capacidade de adsorção de fosfatos de 0,0 à aproximadamente $\pm 7,5 \text{ g kg}^{-1}$ de ESH, e um aumento na capacidade de adsorção no intervalo de $\pm 7,5$ a $\pm 23 \text{ g kg}^{-1}$, quando a adsorção de fosfatos voltou a diminuir até $28,0 \text{ g kg}^{-1}$ de ESH (Figura 15C).

A diminuição na capacidade de adsorção de P no intervalo de 0,0 a $\pm 7,5 \text{ g kg}^{-1}$ de ESH (Figura 15C) pode representar a proteção crescente das capas hidrofóbicas que se formaram neste intervalo no processo de secagem do solo inundado. Por outro lado, o aumento na capacidade de adsorção de fosfatos no intervalo de $\pm 7,5$ a $\pm 23 \text{ g kg}^{-1}$ de ESH (Figura 15C) tem como uma possível explicação a precipitação de uma matriz finamente particulada de Fe sobre as substâncias húmicas (Warren & Ferris, 1998). Até o final deste intervalo a dissolução redutiva de óxidos e hidróxidos de Fe foi relativamente expressiva e o efeito priming (Kuzyakov et al., 2000) deve ter proporcionado o rompimento das macromoléculas húmicas em unidades moleculares menores (Piccolo, 1998; Cozzolino et al., 2001), aumentando a dispersão do sistema (Bertsch & Seaman, 1999). Além disso, os ácidos orgânicos podem inibir o crescimento das partículas minerais (Kitano & Hood, 1965; Otsuki & Wetzal, 1973; Reynolds, 1978; Berner et al., 1978; Reddy et al., 1978; Hoch et al., 2000), tendo como resultado a precipitação de partículas minerais finamente particuladas (Willett & Higgins, 1980; Bradley et al., 1984; Bertsch & Seaman, 1999; Ferrando et al., 2002). Com o esgotamento das reservas limitadas de carbono orgânico lábil (espaço experimental subestimado), o sistema voltou para níveis elevados de entropia e as partículas finamente particuladas de Fe e de aluminossilicatos amorfos devem ter se reorganizado principalmente sobre os capeamentos hidrofóbicos, já com relativa estabilidade das substâncias húmicas.

No intervalo de ± 23 a $28,0 \text{ g kg}^{-1}$ de ESH a adsorção voltou a diminuir gradativamente (Figura 15C), possivelmente, devido à proteção dos óxidos de ferro contra a dissolução redutiva. Adicionalmente, os teores de ESH devem ter sido suficientes para a formação de capeamentos hidrofóbicos crescentes sobre a matriz oxídica e de aluminossilicatos amorfos e também sobre as próprias substâncias húmicas - interação hidrofóbica (Stevenson, 1994), protegendo-a gradativamente da adsorção de fosfatos.

A palha de *P. purpureum*, como fonte de matéria orgânica de elevada labilidade, na presença de ESH, apresentou efeito quadrático para a adsorção de P em amostras secas após o período de inundação (Figura 15B). No corte em $0,0 \text{ g kg}^{-1}$ de ESH os valores de adsorção de P foram os mais altos e diminuíram de forma aproximadamente linear com o aumento nos teores de palha (Figura 15B). No final do período de inundação a adsorção de P deve ser maior em solos com teores elevados de carbono orgânico lábil e com entrada de oxigênio no sistema, que, em conjunto, permitem a ciclagem de ferro nas interfaces óxicas-anóxicas (Brune et al., 2000; Roden et al., 2001; Sobolev & Roden, 2001a,b).

É interessante observar que a adsorção de P teve o mesmo comportamento em todo o espaço experimental de FCO. Isto sugere que mesmo nos níveis mais baixos de FCO deve ter ocorrido redução de Fe e dispersão de particular coloidais de Fe. A matriz de Fe dissolvida e reprecipitada ou dispersa obedeceu a uma reorganização comandada pelo ESH.

A diminuição da adsorção de fosfatos até um ponto de máxima entre 4 e 8 g kg^{-1} de palha dependendo do teor de ESH (Figura 15B), sugere que um baixo teor de carbono orgânico lábil resulta em teores relativamente baixos de dissolução redutiva e não redutiva de Fe (Roden et al., 2001; Sobolev & Roden, 2001a,b), que pode ser, em parte, complexado pelas substâncias húmicas e, em parte, reprecipitado. Com a secagem do solo ocorre a agregação dos colóides e o capeamento hidrofóbico por substâncias húmicas, diminuindo, acentuadamente, a capacidade de adsorção de fosfatos.

Ocorreu o inverso, na segunda parte da curva (Figura 15B), ou seja, a quantidade de minerais dissolvidos foi suficiente para formar partículas da matriz oxídica sobre as superfícies existentes. Além disso, o possível fracionamento das macromoléculas húmicas em unidades moleculares menores por ácidos orgânicos de baixo peso molecular (Piccolo, 1998; Cozzolino et al., 2001) pode provocar a inibição no crescimento das partículas da matriz oxídica em precipitação (Kitano & Hood, 1965; Otsuki & Wetzel, 1973; Reynolds, 1978; Berner et al., 1978; Reddy et al., 1978; Hoch et al., 2000), explicando o aumento na capacidade de adsorção de fosfatos.

As partes ascendente e descendente das equações quadráticas que descrevem a adsorção de P em função de FCO podem ser explicadas, em parte, por um contínuo entre adsorção e precipitação de óxidos e hidróxidos de Fe sobre superfícies capazes de complexar cátions como $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e Al^{3+} (como bactérias e biofilmes ou com posições de complexação como as substâncias húmicas; Warren & Ferris, 1998).

4.2. Experimento 2 - Dinâmica de Fe e P na solução de um Gleissolo Háplico Tb distrófico (GXbd-1) como variável da adição de ESH e de ferrihidrita, em condições de inundação

O solo utilizado neste experimento foi um Gleissolo (GXbd-1), essencialmente caulínítico, desferrificado e com teores muito baixos de matéria orgânica, popularmente denominado de “Barro Branco”. Este permitiu, portanto, a exploração do espaço experimental de ESH e de um hidróxido de Fe de alta reatividade (ferrihidrita), a partir de valores muito baixos. A adição de $12,0 \text{ g kg}^{-1}$ de palha (fator mantido constante) objetivou aumentar as baixas reservas de energia no sistema e, com isso, possibilitar a expressão dos dois fatores em estudo (ESH e ferrihidrita). O ESH foi aplicado na forma de suspensão húmica com a água de inundação dos vasos e, portanto, as substâncias húmicas devem ter atuado na sua máxima expressão hidrofílica desde o início do período de inundação. Após a aplicação, o solo dos vasos foi pudolado para uniformizar a aplicação do ESH.

4.2.1. Dinâmica de ferro em solução (Fe)

A adição de matéria orgânica humificada (ESH) na forma de suspensão, no momento da inundação, diminui a formação de pacotes hidrofóbicos por não ter passado por ciclos de umedecimento e secagem, minimizando também a proteção à dissolução das partículas minerais diante da adição de matéria orgânica lábil, neste caso, um fator mantido constante (12 g kg^{-1} FCO).

Os picos de Fe ocorreram aos 18 dias após a inundação (Figura 16). Os teores mais altos de Fe ocorreram, em ordem decrescente, com os tratamentos T5 = $2,4 + 7,0$, T7 = $7,2 + 7,0$, T13 = $4,8 + 14,0$ e T10 = $9,6 + 14,0 \text{ g kg}^{-1}$ de ESH e ferrihidrita, respectivamente. Os tratamentos com os teores mais altos de ferrihidrita apresentaram os mais baixos teores de ferro em solução, possivelmente, devido ao desequilíbrio nutricional dos biofilmes integrados por microrganismos redutores. Os microrganismos se organizam em colônias (biofilmes) sobre as superfícies de minerais para dissolvê-los e, assim, obter elementos essenciais ao seu crescimento. No entanto, a pobreza química da ferrihidrita aplicada, embora na sua dissolução redutiva forneça aceptores de elétrons para os organismos redutores, não deve ter suprido as bactérias redutoras com os elementos, de forma equilibrada ao seu

crescimento, o que resultou em uma baixa eficiência destes biofilmes na dissolução redutiva de Fe. É provável que o P tenha sido o elemento limitante para a proliferação de microrganismos, devido à matriz de ferrihidrita ser um forte dreno para P (Novais & Smyth, 1999).

A razão pela qual os microrganismos se associam em estruturas tridimensionais (biofilmes) sobre partículas minerais é que alguns elementos biologicamente essenciais podem se encontrar prontamente disponíveis, mas a maioria, entre os quais se destacam Fe e P, devem ser adquiridos ativamente (De Vrind-De Jong & De Vrind, 1997; Stone, 1997; Banfield et al., 1999). Estas observações sugerem que as bactérias redutoras de Fe se associam sobre as partículas destes minerais não apenas para obter Fe^{3+} como acceptor de elétrons, mas também para disponibilizar na solução do biofilme outros elementos essenciais ao seu crescimento e desenvolvimento tais como P, Cu e Zn (Madigan et al., 2000; Goldstein, 2000). Assim, quando os óxidos e hidróxidos de Fe forem pobres em outros elementos essenciais, além do Fe, a sua dissolução poderá resultar em desequilíbrio nutricional e, em consequência, em uma lenta proliferação de microrganismos redutores.

A dinâmica de P_i (Figura 16) evidenciou que embora a adição de P tenha sido feita no momento da inundação, a diminuição nos teores de P_i foi menos acentuada entre dois e 18 dias após a inundação, em relação ao verificado no experimento 1 e por Wang et al. (2001). Neste caso, o ESH adicionado na forma de suspensão no momento da inundação deve ter resultado em um sistema mais aberto em relação a solos em que a matéria orgânica sofreu ciclos de umedecimento e secagem (formação de pacotes hidrofóbicos). Mesmo nos tratamentos sem a adição do ESH a proteção das superfícies de adsorção é minimizada. Estas condições devem ter promovido a adsorção de P de forma bem mais acentuada já aos dois dias após a inundação, lembrando que o fósforo foi aplicado na forma solúvel e como fator mantido constante, sendo rapidamente adsorvido pela matriz de Fe.

Wang et al. (2001), ao adicionarem fontes solúveis de P no momento da inundação de solos para o cultivo do arroz irrigado por inundação, observaram concentrações elevadas de P_i na lâmina de água, que diminuíram acentuadamente nas duas primeiras semanas após a inundação. Os dados do presente experimento mostraram que, dos dois aos 34 dias após a inundação, as concentrações de P_i diminuíram ou oscilaram pouco, mostrando que o P aplicado na forma solúvel foi

rapidamente adsorvido. Estes dados sugerem que em solos com uma mineralogia favorável a adsorção de P ocorre de forma muito rápida, sendo esta a condição da maioria dos solos de várzea de regiões tropicais e subtropicais.

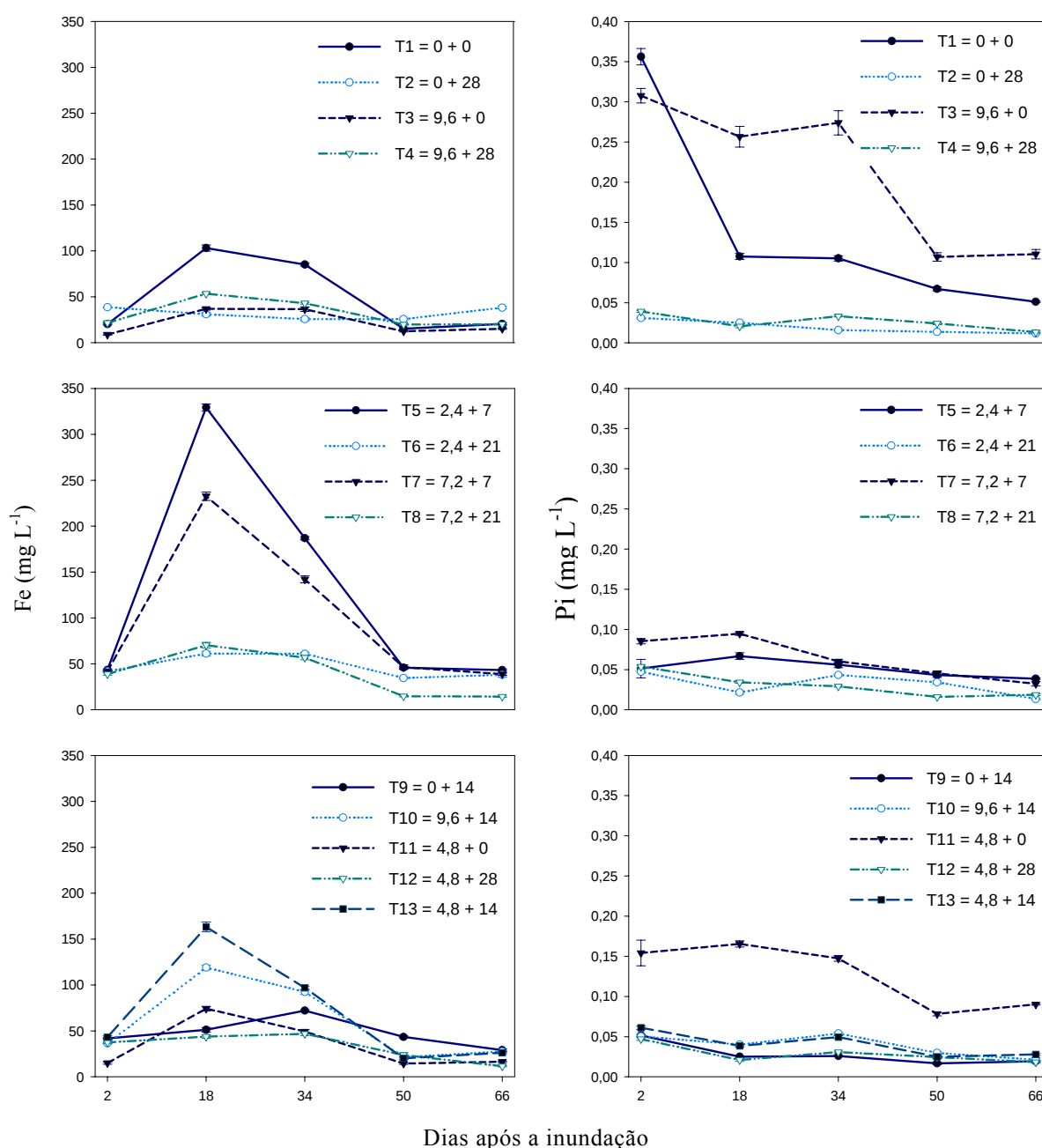


Figura 16. Dinâmica de ferro (Fe) e fósforo inorgânico (Pi) na solução de um Gleissolo Háplico Tb distrófico (GXbd-1) caulinítico com baixo teor de Fe em função da adição de ESH e de Ferrihidrita. (T = tratamento = doses, em g kg^{-1} , de ESH + ferrihidrita, respectivamente).

A adição de uma fonte de carbono orgânico lábil em partículas (FCO, palha moída) e sua distribuição em pontos isolados da matriz do solo do vaso, resulta em vizinhanças minerais muito variadas em relação aos pontos isolados de entrada de carbono orgânico. Dependendo dos minerais e da sua contaminação (elementos essenciais, não essenciais e tóxicos) do entorno da fonte de energia (carbono orgânico lábil), os ácidos orgânicos de baixo peso molecular, liberados pelos microrganismos, se difundem do interior dos biofilmes para o seu entorno (Kirk et al., 1998a,b; Goldstein, 2000; Madigan et al., 2000) e podem dissolver não apenas os minerais de Fe, mas outros minerais da fração mais reativa e exposta como os hidróxidos de alumínio e aluminossilicatos amorfos.

A ferrihidrita sintética utilizada constitui-se no limite extremo de pobreza de elementos essenciais aos microrganismos. A adição de macro e micronutrientes como fatores mantidos constantes em um solo essencialmente caulinitico e desferrificado, muito pobre em nutrientes, teve o objetivo de diminuir esta deficiência. Recentes descobertas têm revelado que a incorporação de elementos como P, Cu, Zn e Pb ocorre durante a precipitação e crescimento das partículas minerais como as de Fe(III) (Mayer & Jarrell, 2000; Taillefert et al., 2000; Gunnars et al., 2002). Quando macro e micronutrientes são aplicados na forma solúvel, a maior parte deve ser rapidamente adsorvida na superfície exposta, também sujeita ao ataque dos microrganismos. Quando adicionados como minerais de baixa reatividade, como as rochas fosfáticas, os elementos essenciais que compõem o mineral devem ser ativamente adquiridos (Stone, 1997; Banfield et al., 1999; Goldstein, 2000; Madigan et al., 2000). Isto exige a dissolução do mineral, tendo como resultado a liberação de outros elementos, como o silício no caso dos aluminossilicatos amorfos, por exemplo.

A dissolução de minerais causa o aumento da concentração de elementos que o compõem, no interior do biofilme, gerando gradientes entre os compartimentos ou canais do próprio biofilme e, especialmente, com a matriz da solução do solo. Elementos como P e Fe podem atingir concentrações elevadas no interior do biofilme, sendo difundidos para a solução, ou seja, para as interfaces que recebem recursos de diferentes sítios de dissolução de minerais. No entanto, a produção de gases como CO₂ durante o metabolismo microbiano gera turbulências e fluxos laterais de solução. Desta maneira, mesmo em vasos e, especialmente, nos ambientes naturais, os fluxos laterais (Sommer & Stahr, 1996; Sommer & Schlichting, 1997;

Sommer et al., 2000, 2001) devem se somar ou até superar a difusão na redistribuição destas espécies dissolvidas.

A superfície de resposta para Fe, em função de ESH e ferrihidrita, aos 18 dias após a inundação (Figura 17), mostrou que a ferrihidrita promoveu um efeito mais acentuado (Figura 17C) do que a ESH (Figura 17B) nos teores de Fe. A ferrihidrita apresentou forte efeito positivo no início do espaço experimental (0,0 a 7,5 g kg⁻¹), uma diminuição aproximadamente linear entre 7,5 e 24,0 g kg⁻¹ e, novamente, um aumento dos teores de Fe em solução entre 24,0 e 28,0 g kg⁻¹ de ESH.

Antes de tentar uma explicação para o efeito cúbico de Fe em função de ferrihidrita (Figura 17B), vale ressaltar que os teores de Fe representam a solução de um solo inundado em uma condição de não-equilíbrio dinâmico com os sítios de redução de Fe nos pontos de entrada de palha. Portanto, a concentração de Fe nos sítios de entrada de uma fonte de carbono orgânico lábil, onde proliferam bactérias redutoras de Fe (Madigan et al., 2000; Roden et al., 2001) e, especialmente, no interior de biofilmes (Goldstein et al., 1993; Costerton et al., 1994; Little et al., 1997; Madigan et al., 2000; Goldstein, 2000) deve ser muito mais alta do que a solução do solo.

A ferrihidrita, CaCO₃ e a palha foram adicionados e misturados de modo o mais uniforme possível no espaço interagregados, portanto, mais concentrado em relação ao volume total da amostra de solo. Neste contexto, os teores de ferrihidrita entre 0,0 a ± 7,5 g kg⁻¹, provavelmente, permitiram a proliferação crescente de biofilmes de bactérias redutoras de Fe, que se refletiram no aumento da cinética de liberação de Fe a partir dos biofilmes (Sobolev & Roden, 2001a,b). No entanto, no intervalo de ± 7,5 a ± 24,0 g kg⁻¹ ocorreu uma diminuição aproximadamente linear nos teores de Fe. Uma das possíveis explicações é a pobreza da ferrihidrita em nutrientes essenciais ao crescimento dos microrganismos. Neste intervalo, a sua dissolução aumentou a proporção de Fe na solução em relação aos outros elementos essenciais.

Além do desequilíbrio nutricional, a elevada concentração de Fe no biofilme, e no seu entorno, pode provocar a precipitação de P na forma de fosfatos de ferro, agravando ainda mais o desequilíbrio nutricional. Além disso, o desequilíbrio nutricional deve provocar uma lenta proliferação de biofilmes que seriam capeados com a formação de precipitados de Fe (Warren & Ferris, 1998), inativando-os total ou parcialmente.

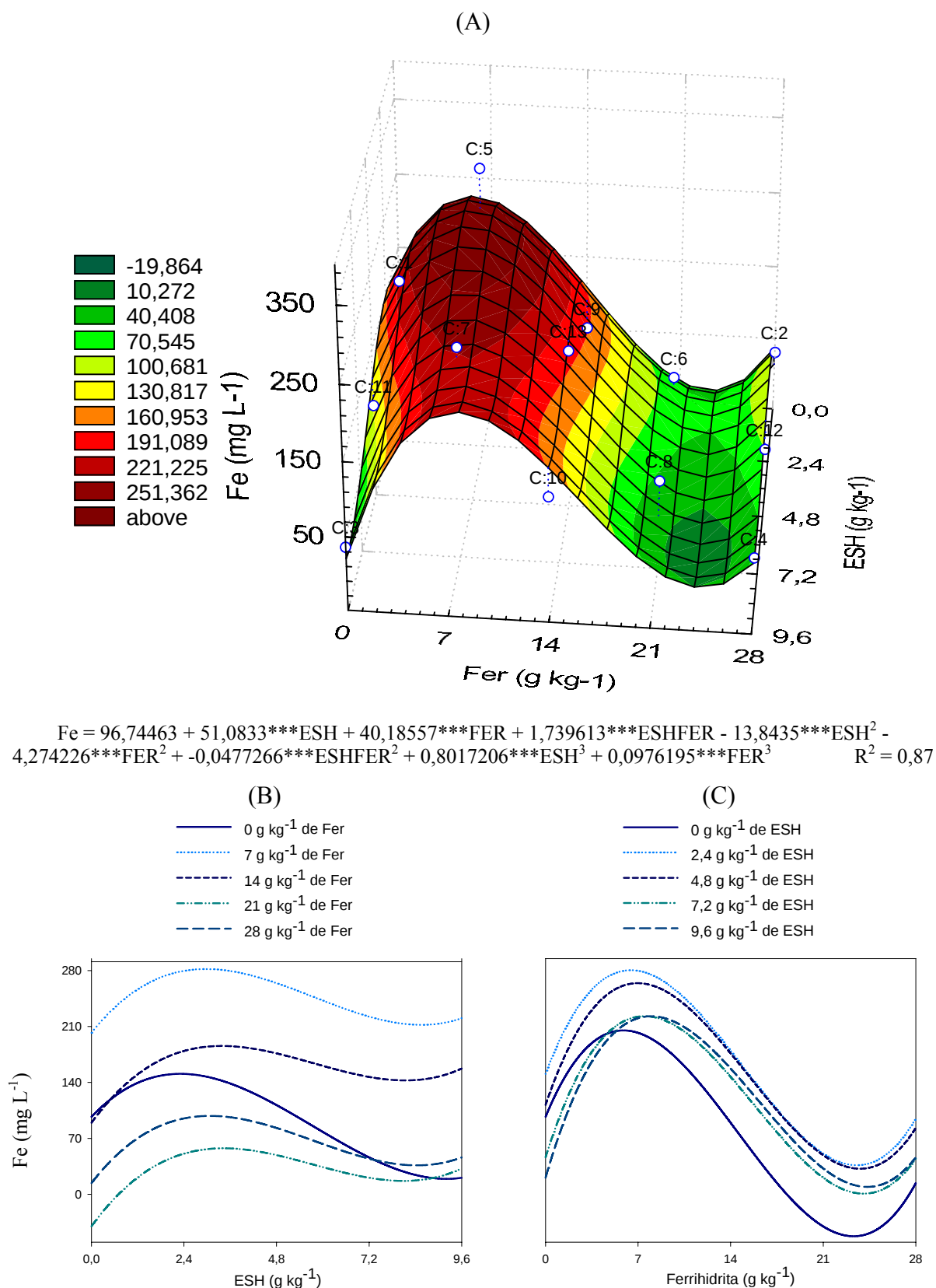


Figura 17. Ferro na solução (Fe) de um Gleissolo Háplico Tb distrófico (GXbd-1) caulinitico com baixo teor de Fe, em função da adição de ESH e de ferrihidrita, aos 18 dias pós a inundação (A); cortes verticais em função de ESH (B) e de ferrihidrita (Fer) (C).

O aumento nos teores de Fe verificado entre $\pm 24,0$ e $28,0 \text{ g kg}^{-1}$ de ferrihidrita é de difícil explicação. No entanto, os óxidos e hidróxidos de Fe também podem sofrer dissolução não redutiva. As bactérias oxidantes de ferro também devem dissolver minerais para obter elementos essenciais ao seu crescimento. Quando os minerais dissolvidos são desequilibrados em elementos essenciais como a ferrihidrita adicionada neste experimento, então as bactérias oxidantes de ferro podem apresentar proliferação reprimida nos biofilmes, sendo que estes também podem ser capeados por óxidos e hidróxidos de Fe. A diminuindo da proliferação destes biofilmes deve diminuir a cinética de oxidação de Fe^{2+} e permitir o aumento dos teores de Fe em solução. Deve-se lembrar que os teores de Fe são o resultado das cinéticas de dissolução redutiva e não redutiva e da precipitação de ferro em solos inundados.

4.2.2. Fósforo inorgânico na solução (Pi)

A adição ou entrada de óxidos e hidróxidos de ferro de elevada reatividade química nos solos hidromórficos, resulta na sua dissolução redutiva e não redutiva (Mello, 1991; Mello et al., 1998; Roden et al., 2001) e, normalmente, provoca profundas alterações na dinâmica de espécies em solução. Quando os óxidos e hidróxidos de Fe são adicionados por processos naturais, sua dissolução fornece elementos para a solução de acordo com a composição adquirida durante o processo de precipitação, ou seja, durante o crescimento das partículas minerais (Gunnars et al., 2002).

O Gleissolo (GXbd-1) caulinitico desferrificado, por apresentar estrutura incipiente, tornou-se relativamente pulverizado no destorroamento, ampliando as superfícies expostas para a adsorção de P, o que não ocorre no LVAd-1 com estrutura muito estável. Além do mais, um difratograma de raios-X na fração argila do GXbd-1 evidenciou presença de gibbsita. Em solos desestruturados, mais abertos, mesmo baixos teores de óxidos e hidróxidos de Fe e Al ou de aluminossilicatos amorfos finamente particulados podem capear as partículas e os agregados e dominar as propriedades de superfície (Bertsch & Seaman, 1999), incluindo a capacidade de adsorção de fosfatos.

As superfícies de resposta de Pi em função de ESH e ferrihidrita aos dois e 18 dias após a inundação (Figuras 18 e 19, respectivamente) evidenciaram um forte efeito negativo da ferrihidrita nos teores de Pi, com um decréscimo acentuado tanto

aos dois quanto aos 18 dias após a inundação (Figura 19), indicando que a ferrihidrita foi capaz de reduzir drasticamente os teores de Pi em menos da metade do espaço experimental (14 g kg^{-1} de ferrihidrita).

Os cortes verticais na superfície de resposta de Pi em função de ESH aos dois dias após a inundação mostraram um efeito quadrático de Pi em função de ESH para 0,0, 7,0 e $14,0 \text{ g kg}^{-1}$ de ferrihidrita com um ponto de mínimo na metade do espaço experimental ($\pm 4,8 \text{ g kg}^{-1}$ de ESH) (Figura 18B). Este comportamento quadrático com diminuição dos teores de Pi até $\pm 4,8 \text{ g kg}^{-1}$ de ESH sugeriu que até esta dose o ESH funcionou, provavelmente, como dispersora do sistema, aumentando a capacidade de adsorção de fosfatos, além de complexar Fe em solução. Na segunda metade do espaço experimental, as substâncias húmicas do ESH seriam suficientes para bloquear progressivamente as superfícies de adsorção de P.

No corte correspondente a $21,0 \text{ g kg}^{-1}$ de ferrihidrita os teores de Pi em função de ESH mostraram um comportamento médio dos cortes em 0,0, 7,0 e $14,0 \text{ g kg}^{-1}$ de ferrihidrita e uma transição entre esses e o corte em $28,0 \text{ g kg}^{-1}$. Além disso, os teores de Pi no corte em $21,0 \text{ g kg}^{-1}$ de ferrihidrita não variaram, significativamente, em todo o espaço experimental.

No corte em $28,0 \text{ g kg}^{-1}$ de ferrihidrita ocorreu, novamente, um efeito quadrático de Pi em função de ESH, mas com comportamento inverso aos cortes em 0,0, 7,0 e $14,0 \text{ g kg}^{-1}$ de ferrihidrita, ou seja, com um ponto de máximo em $\pm 4,5 \text{ g kg}^{-1}$ de ESH. Este comportamento é de difícil explicação. No entanto, na primeira metade do espaço experimental, o carbono orgânico lábil da palha pode ter sido suficiente para romper as substâncias húmicas do ESH em unidades moleculares menores, como já comentado, dispersando o sistema e, desta maneira, expondo progressivamente sítios de adsorção de P. Na segunda metade do espaço experimental, os teores de substâncias húmicas seriam suficientes para bloquear, progressivamente, sítios de adsorção de P.

A superfície de resposta de Pi em função de ESH, aos 18 dias após a inundação (Figura 19), evidenciou para os cortes em 0,0, 7,0 e $14,0 \text{ g kg}^{-1}$ de ESH, um efeito linear positivo deste fator nos teores de Pi (Figura 18B), ou seja, efeito linear positivo de ESH no bloqueio dos sítios de adsorção de P ou a complexação de Fe e Al em solução ou, ambos os mecanismos atuaram simultaneamente, diminuindo a precipitação e a formação de superfícies de adsorção de P.

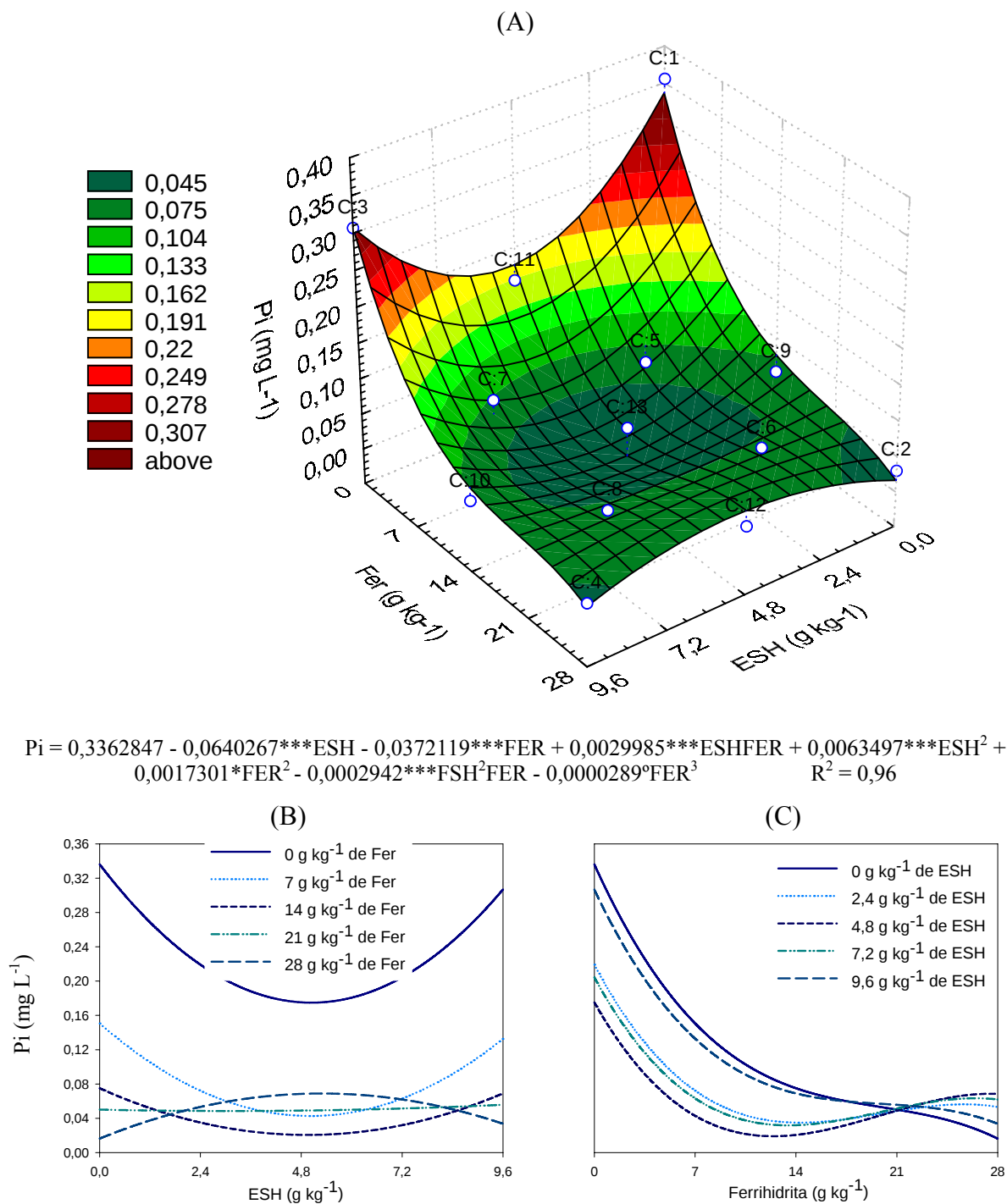


Figura 18. Fósforo inorgânico na solução (Pi) de um Gleissolo Háplico Tb distrófico (GXbd-1) caulinitico com baixo teor de Fe, em função da adição de ESH e de ferrihidrita, aos dois dias após a inundação (A); cortes verticais em função de ESH (B) e de ferrihidrita (Fer) (C).

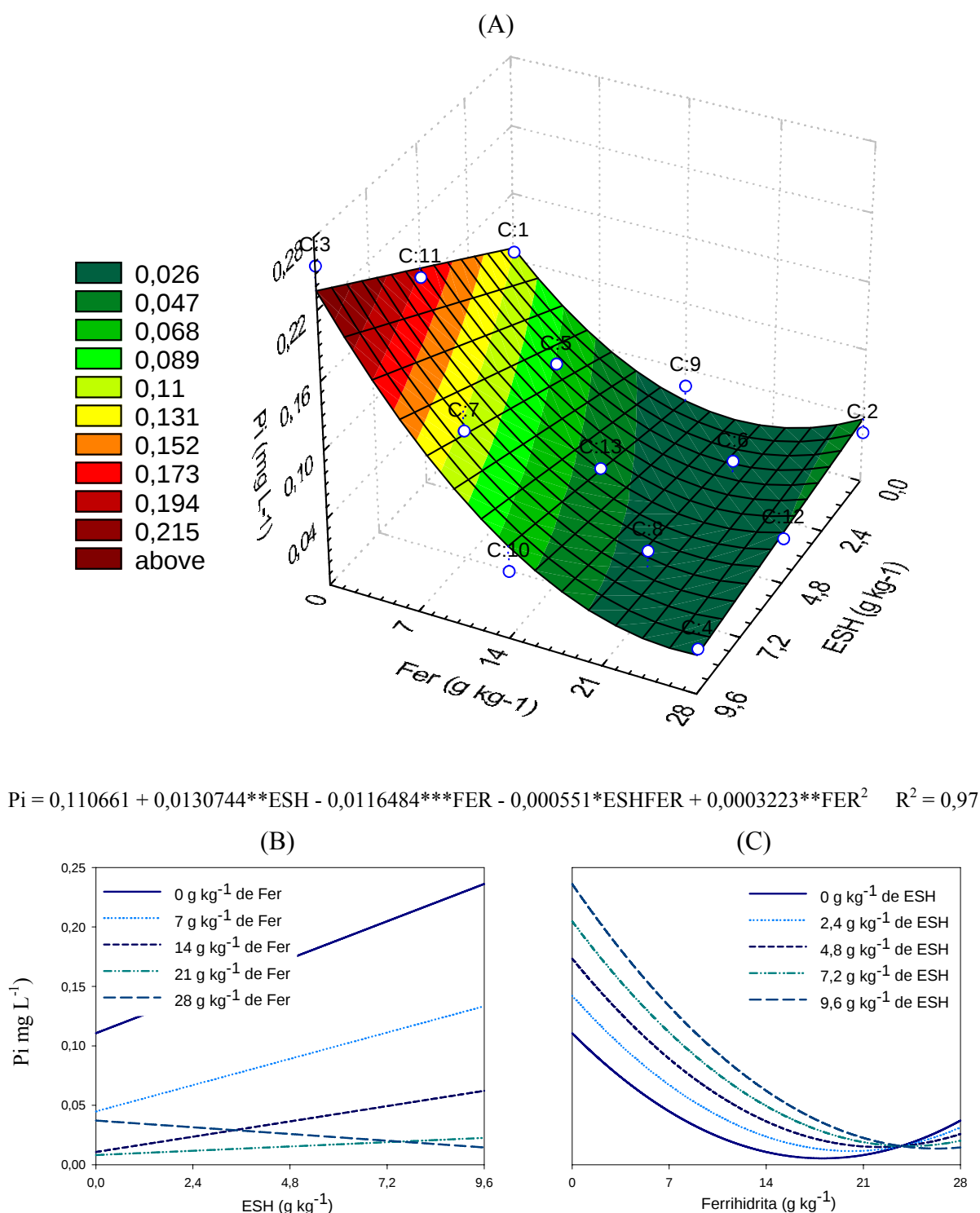


Figura 19. Fósforo inorgânico na solução (P_i) de um Gleissolo Háplico Tb distrófico (GXbd-1) caulínítico com baixo teor de Fe, em função da adição de ESH e ferrihidrita, aos 18 dias após a inundação (A); cortes verticais em função de ESH (B) e de ferrihidrita Fer) (C).

Os cortes verticais nas superfícies de resposta de Pi em função de ferrihidrita, aos dois dias (Figura 18C) e aos 18 dias após a inundação (Figura 19C), mostraram comportamentos semelhantes para as duas épocas, com uma diminuição acentuada dos teores de Pi com o aumento dos teores de ferrihidrita, indicando que a ferrihidrita constitui-se em um dreno muito forte para P (Novais & Smyth, 1999). A diminuição dos teores de Fe com o aumento dos teores de ferrihidrita sugeriu, de modo geral, um efeito depressor na dissolução redutiva (Figura 17C). Nestas condições, o aumento na capacidade de adsorção de P deveu-se ao aumento nos teores de ferrihidrita e, não necessariamente, aos seus processos de dissolução e reprecipitação.

4.2.3. Adsorção de P estimada por P remanescente em amostras saturadas e secas no final do período de inundação em função de ESH e ferrihidrita

A dissolução redutiva e não redutiva de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (Roden et al., 2001; Sobolev & Roden, 2001a,b) é governada pela atividade microbiana e resulta na precipitação de minerais e assembléias minerais em uma matriz finamente particulada, aumentando consideravelmente a capacidade de adsorção de fosfatos (Ferrando et al., 2002). Os processos de dissolução e de reprecipitação em uma matriz pouco cristalina e finamente particulada resultam em uma abertura relativamente rápida das superfícies de adsorção de fosfatos, ou seja, num aumento na capacidade de adsorção de P com o tempo de inundação (Dowling et al., 1991; Zhang et al., 1993; Phillips, 1998). Alguns estudos têm ressaltado que a drenagem (reoxidação) de solos inundados pode diminuir, acentuadamente, a capacidade de adsorção de fosfatos (Willett & Higgins, 1978; Holford & Patrick, 1981; Dowling et al., 1991) ou resultar em mudanças pouco ou não significativas na capacidade de adsorção de fosfatos (Phillips & Greenway, 1998). A amplitude destas mudanças deve estar relacionada com o grau de abertura (dissolução e reprecipitação de minerais) e fechamento ou empacotamento (formação de assembléias ou agregados minerais e organominerais, e capeamentos hidrofóbicos) do sistema com a secagem do solo. Em solos afetados por processos redox os óxidos e hidróxidos de Fe atuam decisivamente nesta abertura e fechamento do sistema.

A adsorção de P, de forma geral, diminuiu acentuadamente após a secagem das amostras (Figuras 20 e 21), concordando com os dados de Willett & Higgins (1978), Holford & Patrick (1981) e Dowling et al. (1991) e validam a idéia de abertura e

neoformação de superfícies de adsorção ao longo do período de inundação e seu fechamento com a secagem de um solo inundado.

A adsorção de P em amostras saturadas do final do período de inundação variou desde praticamente todo o P adicionado (60 mg L^{-1}) para o intervalo de ± 14 a 28 g kg^{-1} de ferrihidrita e um aumento aproximadamente exponencial na adsorção de P entre $0,0$ e $\pm 14 \text{ g kg}^{-1}$ de ferrihidrita (Figura 20C). Em amostras secas, a adsorção de P foi muito menor do que em amostras saturadas e se situou entre aproximadamente 15 mg L^{-1} de Prem (45 mg L^{-1}) e cerca de 42 a 44 mg L^{-1} de Prem (16 a 18 mg L^{-1}) para $0,0$ e $28,0 \text{ g kg}^{-1}$ de ferrihidrita, respectivamente (Figura 21C). Isto sugere um empacotamento do sistema com a secagem das amostras de solo.

O aumento de caráter assintótico na capacidade de adsorção de fosfatos, em amostras saturadas do final do período de inundação (Figura 20C), sugere que a abertura das superfícies de adsorção provocadas pelas reações de dissolução e de reprecipitação da matriz de Fe e de outros minerais intimamente associados a esta matriz em dissolução foi limitada pelo esgotamento das reservas de carbono orgânico lábil no sistema.

Enquanto para amostras saturadas, a adsorção de P segue um comportamento assintótico atingindo adsorção quase total do P em solução ($\approx 0,0$ Prem) em cerca de 14 - 15 g kg^{-1} de ferrihidrita, em amostras secas o aumento da adsorção de P ocorre de forma quadrática, quase linear em todo o espaço experimental para ferrihidrita. Estes comportamentos tão distintos apontam para um drástico fechamento, pelo empacotamento do sistema e pela formação de capeamentos hidrofóbicos, como já comentado.

As substâncias húmicas apresentaram efeito linear positivo na capacidade de adsorção de fosfatos, independente da dose de ferrihidrita adicionada, em amostras secas do final do período de inundação (Figuras 20B e 21B). Este comportamento pode ser explicado pela ferrihidrita, os óxidos e hidróxidos de Fe nativos (baixos teores) e pela presença de gibbsita, revelada por um difratograma de Raios-X, e a possível existência de aluminossilicatos amorfos. Estes minerais, possivelmente, em parte, dispersados durante a fase de intensa atividade microbiana, devem ter sido suficientes para interagir, na sua forma particulada, com os relativamente baixos teores de substâncias húmicas adicionados. Nestas condições, as substâncias húmicas devem ter atuado na exposição crescente destes minerais, aumentando a capacidade de adsorção de fosfatos e não no seu bloqueio aos sítios de adsorção. No entanto, a capacidade de adsorção de fosfatos aumentou, consideravelmente, com o aumento nos teores de ferrihidrita (Figura 21A, B e C). A formação de complexos MO-Al(Fe)-P pode ter atuado no aumento da capacidade de adsorção de P.

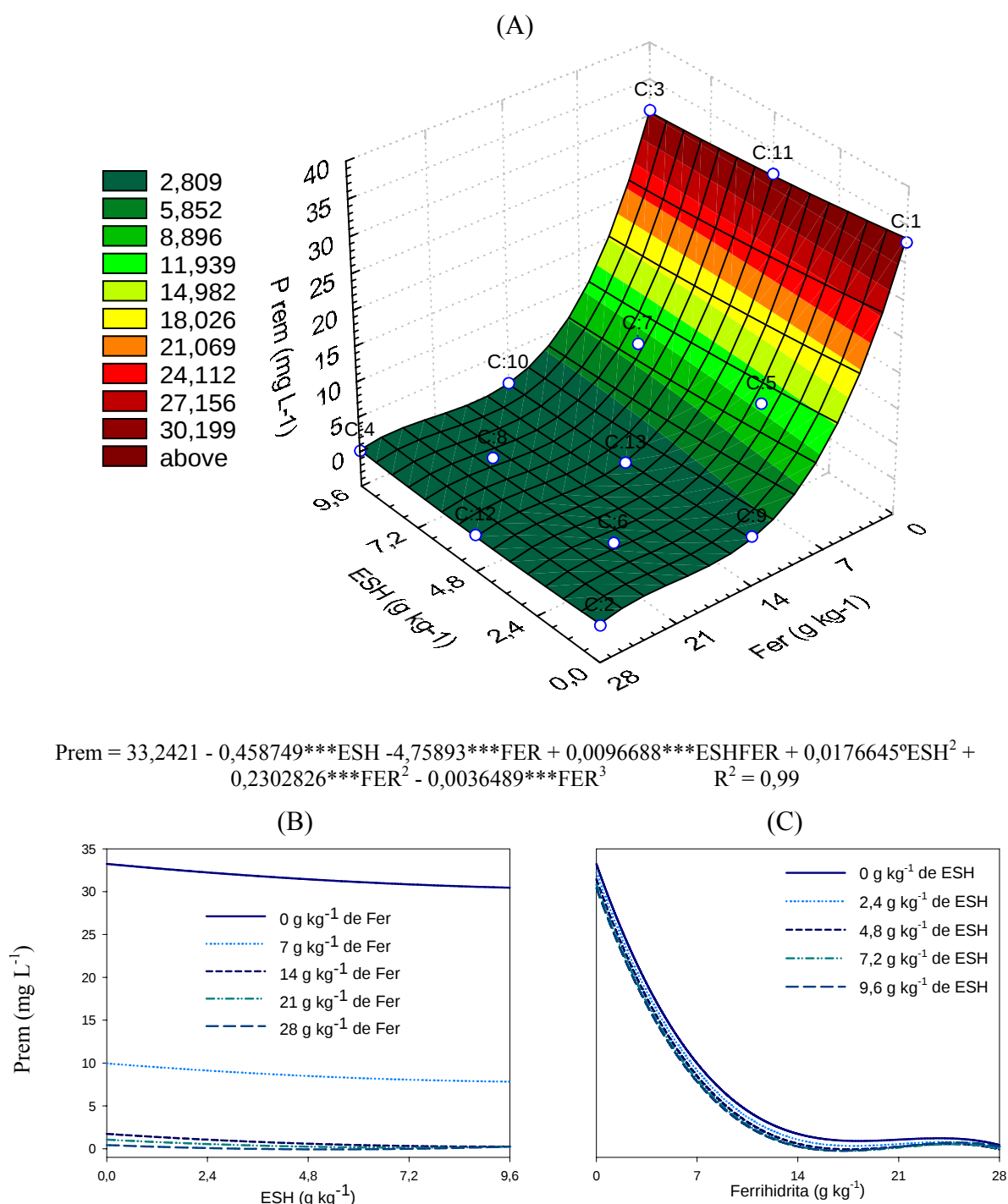


Figura 20. Adsorção de $P \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = 60 \cdot \text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \times (1 - \frac{\text{Prem} \cdot (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})}{60 \cdot \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}})$, avaliada por P

remanescente (P rem) em amostras saturadas do final do período de inundação de um Gleissolo Háplico Tb distrófico (GXbd-1) em função da adição de ESH e ferrihidrita (A); cortes verticais em função de ESH (B) e de ferrihidrita (Fer) (C).

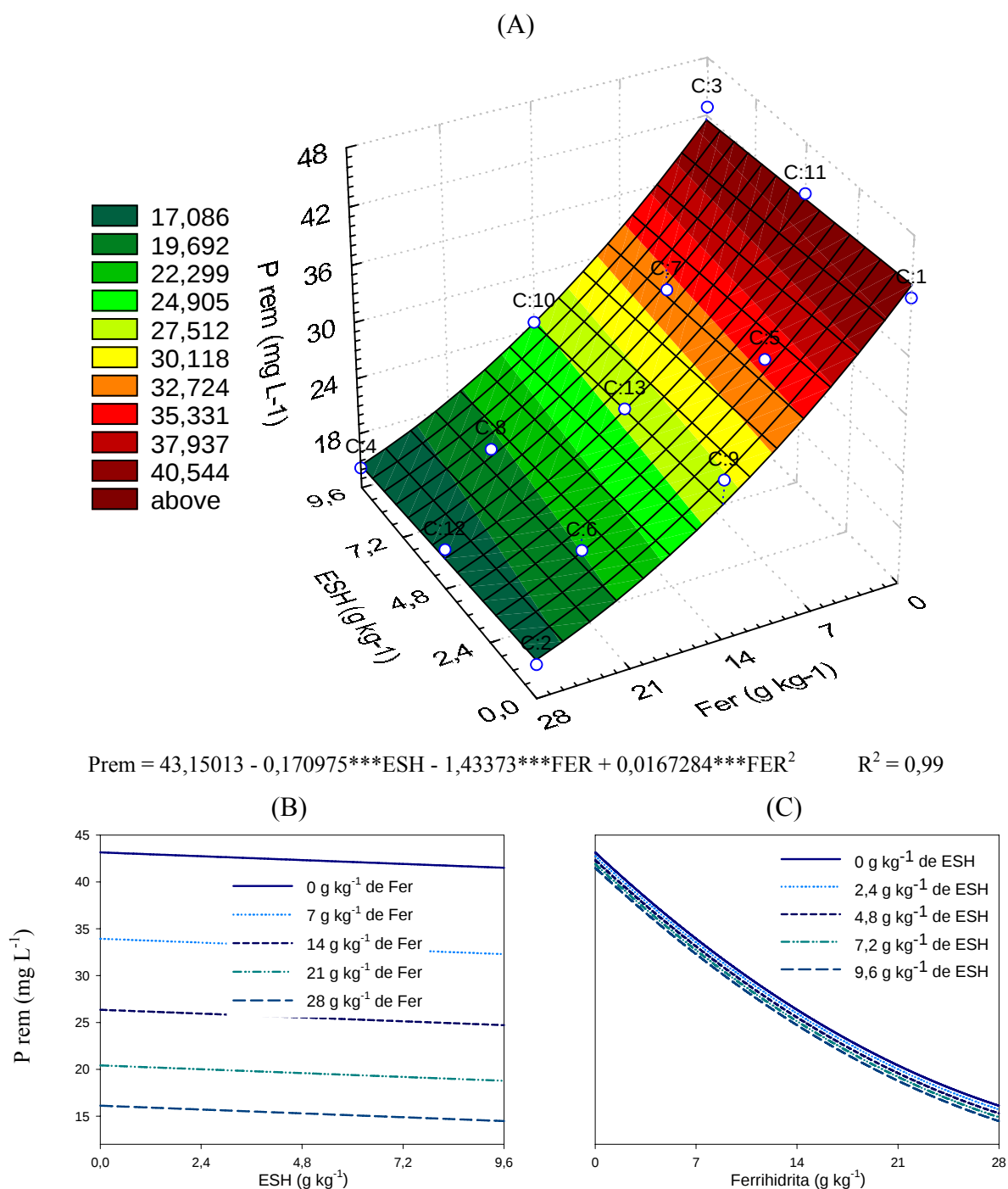


Figura 21. Adsorção de P avaliada por P remanescente (P_{rem}), em amostras secas do final do período de inundação de um Gleissolo Háptico Tb distrófico (GXbd-1), em função da adição de ESH e de ferrihidrita (A); cortes verticais em função de ESH (B) e de ferrihidrita (Fer) (C).

O efeito quadrático com incrementos decrescentes para a adsorção de P à medida que aumentaram as doses de ferrihidrita indicaram que o espaço experimental utilizado foi suficiente para o estudo da adsorção de P em amostras saturadas, porém, deveria ter sido ampliado para o estudo da adsorção de P em amostras secas. No entanto, a diminuição nos teores de Fe em solução com o aumento dos teores de ferrihidrita (acima de $\pm 7,0 \text{ g kg}^{-1}$) (Figura 17C) mostrou que a pobreza desta em nutrientes essenciais deve ter provocado um efeito depressor nos microrganismos redutores com o aumento dos seus teores. Assim, o aumento na adsorção de P deve ter ocorrido, preferencialmente, sobre uma matriz de ferrihidrita progressivamente menos alterada com o aumento nos seus teores.

Para facilitar a comparação da adsorção de P em amostras saturadas e secas foram feitos cortes verticais para as duas superfícies de resposta de P remanescente (Figura 22). Aparecem os cortes verticais em 0,0 e 28,0 g kg^{-1} de ferrihidrita em função da adição de ESH (Figura 22A) e os cortes verticais em 0,0 e 9,6 g kg^{-1} de ESH em função da adição de ferrihidrita (Figura 22B). A drástica diminuição na capacidade de adsorção de P com a secagem das amostras em relação às amostras saturadas ficou evidenciada nesses cortes.

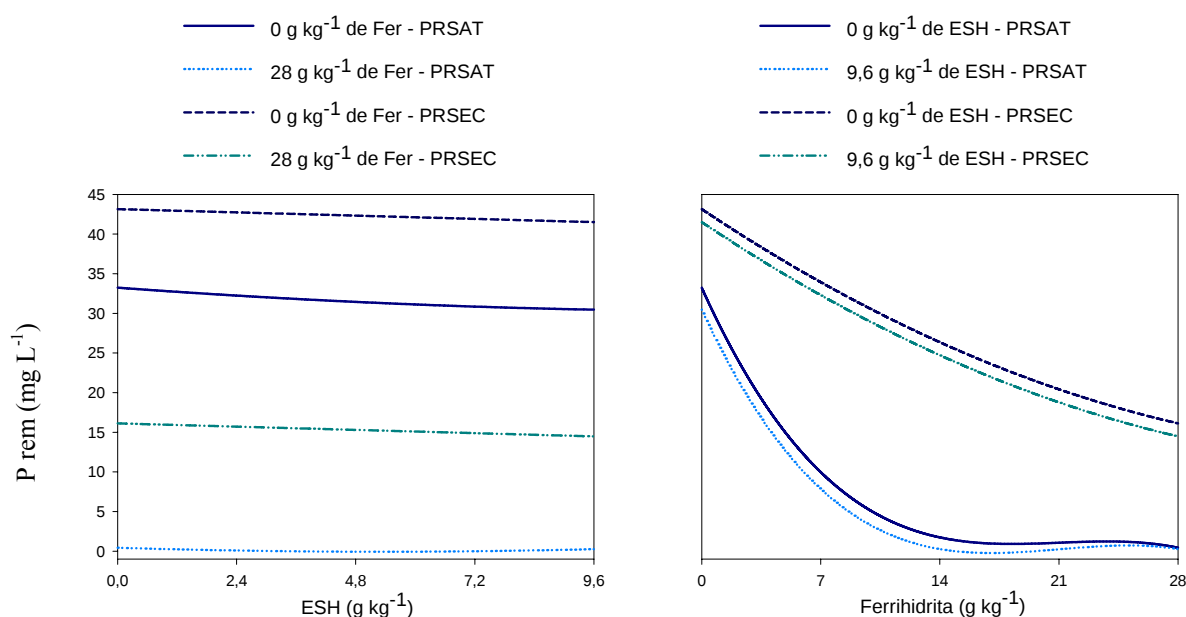


Figura 22. Cortes verticais nas superfícies de resposta de P remanescente (P_{rem}) em função da adição de ESH (A) e ferrihidrita (B) para amostras saturadas (PRSAT) e amostras secas (PRSEC).

4.3. Experimento 3 – Dinâmica de Fe e P na solução (Fe e Pi) de um Gleissolo Háplico Tb distrófico (GXbd-2), pobre em MO, como variável da adição de extrato de substâncias húmicas (ESH), em condições de inundação

4.3.1. Dinâmica de ferro (Fe) e fósforo inorgânico (Pi) na solução solo

A dinâmica de Fe apresentou um pico aos 18 dias após a inundação (Figura 23). A aplicação de 14 g kg^{-1} de ferrihidrita, fator mantido constante, representou uma superfície para imediata adsorção do P adicionado (também como fator mantido constante). A dinâmica de Pi, neste caso, representa o equilíbrio entre o fósforo adicionado no momento da inundação, o fósforo liberado pela dissolução da matriz oxídica natural do solo e a cinética de adsorção de P representada pela reprecipitação da matriz oxídica dissolvida (natural do solo e o Fe da ferrihidrita adicionada).

Os dados da dinâmica de Pi, Pt e Po (Figuras 23 e 24) deste experimento discordam dos verificados por Wang et al., (2001) e dos obtidos no experimento 1 (inundação do horizonte B de um LVAd em função de ESH e de palha), nos quais as concentrações de P em solução foram elevadas no início do período de inundação e decaíram, acentuadamente, duas a três semanas após. São observadas flutuações de Pi (Figura 23B), Pt (Figura 23C) e Po (Figura 23D). Estes comportamentos indicam que a fonte solúvel de P adicionada no momento da inundação foi rapidamente adsorvida devido à elevada capacidade de adsorção de P já no início do período de inundação, representada pela adição de ferrihidrita. Isto mostra que os riscos de contaminação de recursos hídricos nas duas primeiras semanas após a adição de fontes solúveis de P a solos inundados são minimizadas ou desprezíveis em solos com alta capacidade de adsorção de fosfatos.

As concentrações de Fe foram negativamente influenciadas pelo aumento nos teores de ESH, especialmente aos 18 a 34 dias após a inundação (Figura 24). Este comportamento pode ser explicado pela proteção da matriz oxídica natural e adicionada (ferrihidrita) pelo ESH (extrato de substâncias húmicas) contra a dissolução redutiva e, ou, pela capacidade das substâncias húmicas complexar Fe, ou os dois fatores atuando simultaneamente.

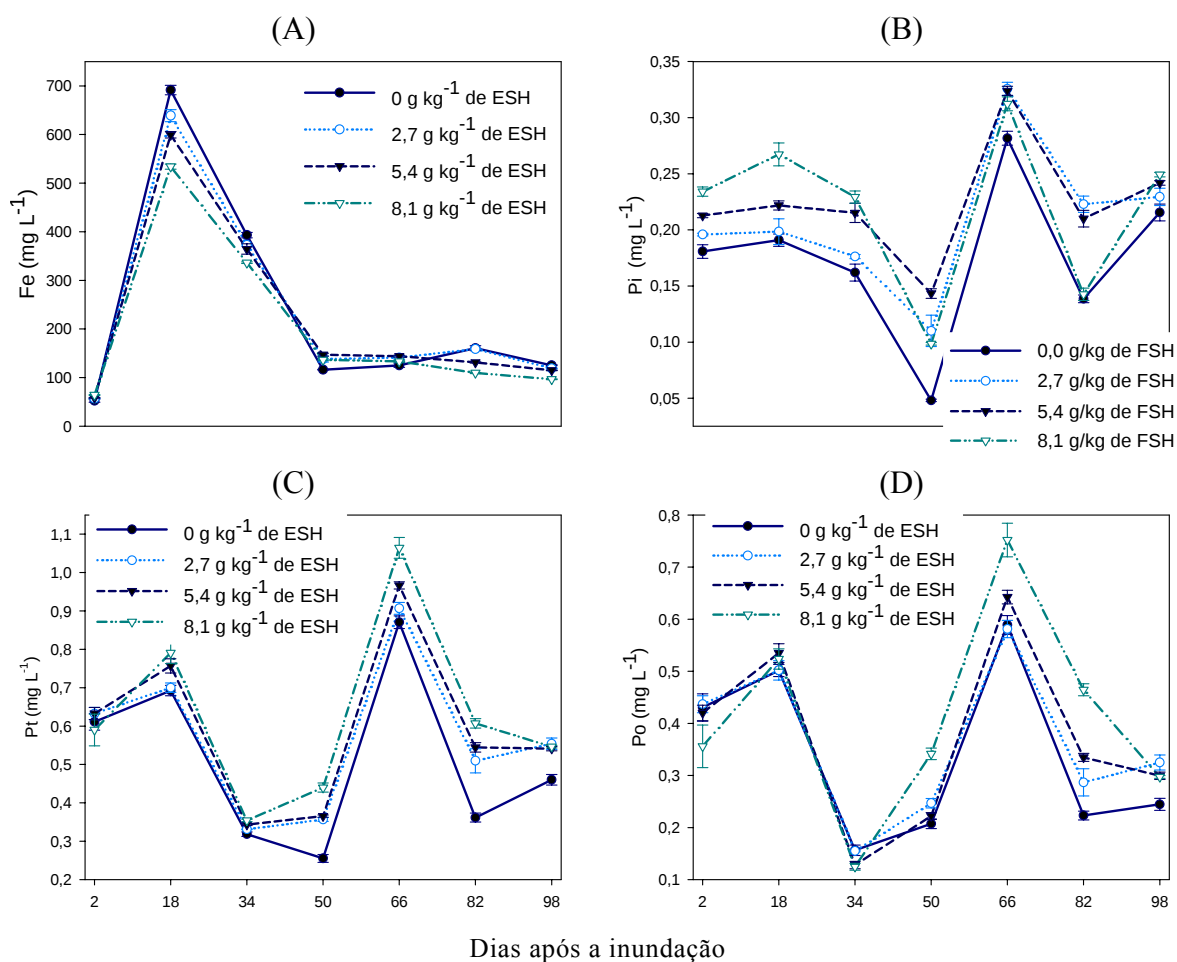


Figura 23. Dinâmica de ferro - Fe (A), fósforo inorgânico - Pi (B), fósforo total - Pt (C) e fósforo orgânico - Po (D) na solução de um Gleissolo Háplico Tb distrófico (GXbd-2) inundado em função da adição de ESH.

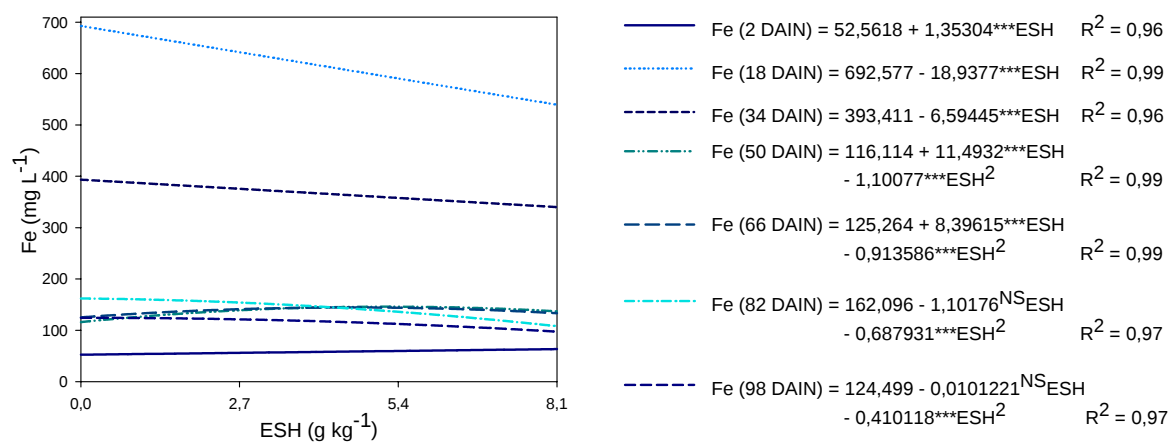


Figura 24. Ferro na solução (Fe) de um Gleissolo Háplico Tb distrófico (GXbd-2) inundado em função da adição de ESH (DAIN = dias após a inundação).

As concentrações de Pi foram influenciadas, positivamente, pelo aumento nos teores de ESH aos 2, 18, 34 e 66 dias após a inundação. Aos 50, 82 e 98 dias seguem um efeito quadrático, com um pico cerca de 3 a 6 g kg⁻¹ de ESH (Figura 25A). O efeito positivo dentro de todo o espaço experimental evidencia o bloqueio crescente nos sítios de adsorção de fosfatos com o aumento nas doses de ESH ou uma matriz húmica disponível e não saturada para a complexação de Fe.

Os efeitos quadráticos de Pi em função de ESH, que aparecem aos 50, 82 e 98 dias após a inundação (Figura 25A) podem representar (i) na parte ascendente, o bloqueio de sítios de adsorção de P e a complexação de Fe e (ii): na parte descendente, a precipitação de Fe (por exemplo, *Thiobacillus ferrooxidans*, *Gallionella ferruginea* e *Sphaerotilus natans*) sobre a matriz húmica, que aumentaria a capacidade de adsorção de fosfatos por representar, possivelmente, uma matriz finamente particulada.

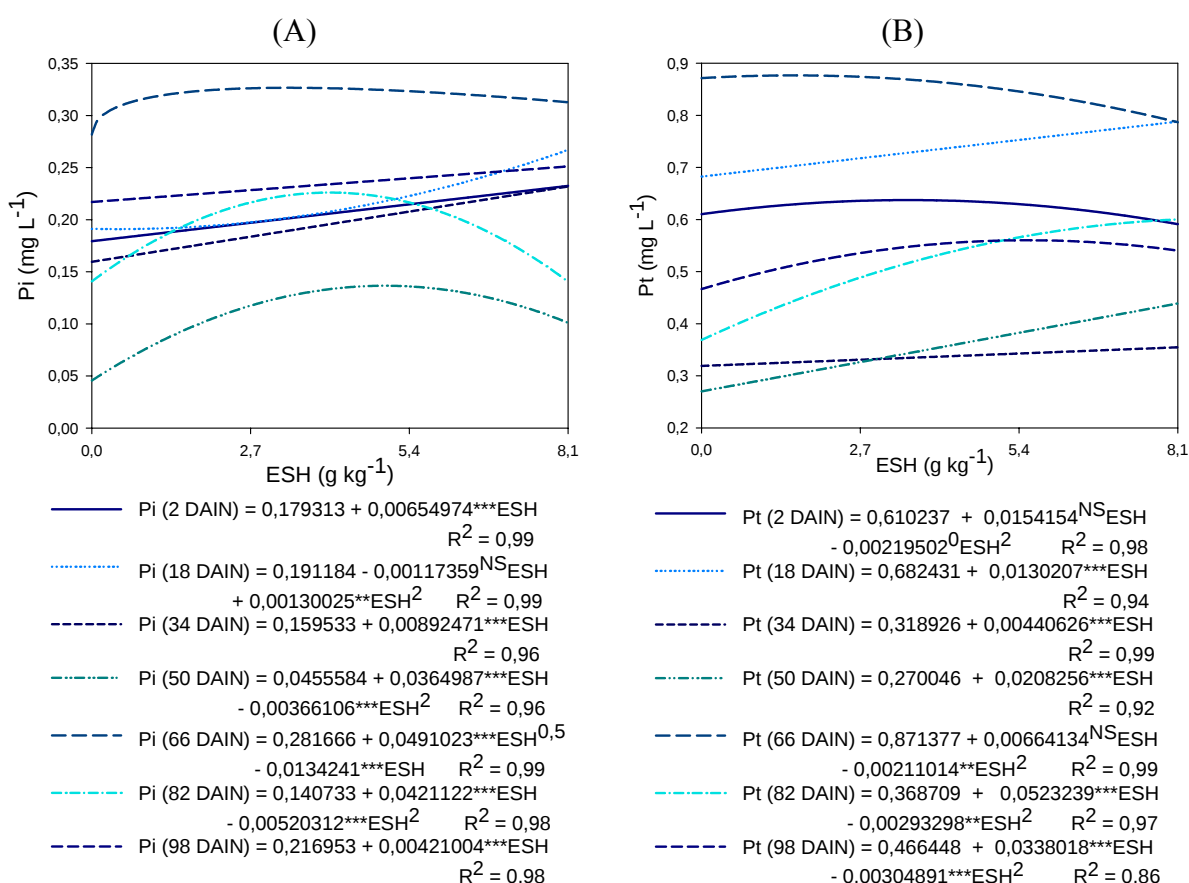


Figura 25. Fósforo inorgânico – Pi (A) e fósforo total – Pt (B) na solução de um Gleissolo Háplico Tb distrófico (GXbd-2) inundado em função da adição de ESH (DAIN = dias após a inundação).

Warren & Ferris (1998) demonstraram um contínuo entre adsorção (complexação para cátions polivalentes) e precipitação sobre as células de bactérias. Da mesma forma que as superfícies de origem biológica, as substâncias húmicas, por apresentarem densidade relativamente elevada de sítios de complexação, podem atuar na complexação ou servir como uma superfície de precipitação, quando a oferta de cátions di ou trivalentes ultrapassar a capacidade de complexação destas superfícies (Stevenson, 1994). Nesse caso, a capacidade de adsorção de fosfatos é aumentada. Isto pode explicar a elevada capacidade de adsorção de fosfatos em alguns solos com elevados teores de matéria orgânica (substâncias húmicas), como nos Latossolos Vermelho-Amarelo Húmicos de Manhuaçu, MG (Freitas, 1998).

As concentrações de Pt ($P_i + P_o$) aumentaram, consideravelmente, no final do período de inundação (82 e 98 dias) com o aumento nos teores de ESH adicionados (Figura 25B), indicando a importância das substâncias húmicas na manutenção do P em solução. Além disso, outra possibilidade é a formação de complexos substâncias húmicas-Al(Fe)-P.

4.3.2. Adsorção de P estimado por P remanescente em amostras secas e saturadas do final do período de inundação em função da adição de ESH

Em amostras saturadas, do final do período de inundação (PRSAT), a adsorção de P foi de praticamente todo o P da solução de equilíbrio (60 mg L^{-1}) (Figura 26) sugerindo que em solos inundados ou afetados pelo excesso de água, as reações de dissolução e de reprecipitação de Fe e de outros minerais, como os aluminossilicatos amorfo, podem provocar uma abertura drástica nas superfícies de adsorção de fosfatos. Assim, os solos e sedimentos submetidos aos processos redox deveriam ser estudados para a definição de concentrações de P nas soluções de equilíbrio compatíveis com a abertura destes sistemas e, por conseguinte, com medidas de adsorção máxima (P remanescente, no caso).

Nas amostras secas ocorreu uma expressiva diminuição na adsorção de P (Figura 26) sugerindo uma acentuada reorganização ou agregação da matriz mineral, como já comentado. Assim, a adsorção acentuada de P, em amostras saturadas ao final do período de inundação, representa a abertura do sistema, ou seja, o resultado das reações de dissolução e de reprecipitação de minerais em uma matriz pouco cristalina e finamente particulada ao longo de um período de inundação, enquanto a diminuição drástica na adsorção de P com a secagem das amostras representa o empacotamento ou fechamento do sistema.

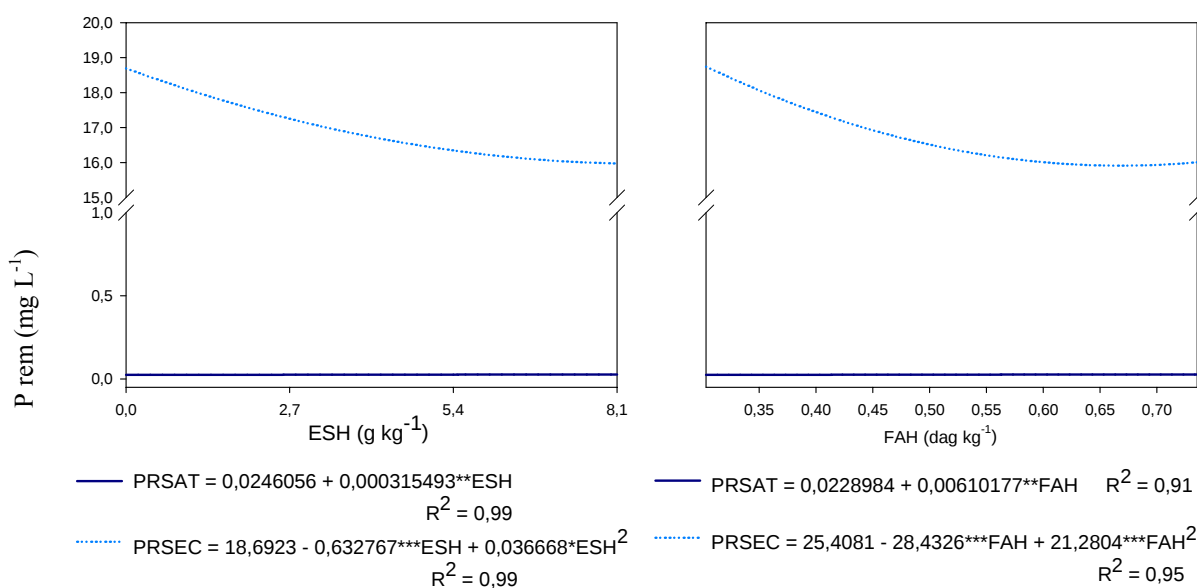


Figura 26. Adsorção de P avaliada por P remanescente (P rem) em amostras saturadas (PRSAT) e secas (PRSEC) do final do período de inundação de um Gleissolo Háplico Tb distrófico (GXbd-2) em função da adição de ESH (A) e FAH (B).

O aumento na adsorção de P, com o aumento no teor de ESH, sugere inibição no crescimento das partículas da matriz oxidica ou a formação de partículas de óxidos e hidróxidos de ferro sobre as substâncias húmicas (Warren & Ferris, 1998), aumentando a superfície de adsorção de P.

4.4. Experimento 4 - Dinâmica de Fe e P na solução de um Gleissolo Háplico Tb distrófico (GXbd-3), rico em Feo e resíduos vegetais, como variável da adição de extrato de substâncias húmicas (ESH), em condições de inundação

4.4.1. Dinâmica de ferro e fósforo em solução em função da adição de ESH

As várzeas, devido ao seu relevo relativamente plano e sua localização nas posições mais baixas na paisagem, recebem elementos químicos e contaminantes em solução e, principalmente, materiais orgânicos e inorgânicos particulados das encostas que compõem a microbacia. Nas várzeas de regiões tropicais e subtropicais, quando os solos são ricos em óxidos e hidróxidos de ferro e os processos erosivos nas encostas são acentuados, a entrada de argilas oxidicas pode provocar alterações profundas na dinâmica redox e uma reorganização do sistema do Gleissolo ao longo dos ciclos de inundação ou saturação e secagem.

A reorganização inclui a dissolução de minerais, especialmente da matriz de Fe (Roden et al., 2001) e sua reprecipitação com elementos presentes em solução (Mayer & Jarrell, 2000; Taillefert et al., 2000; Gunnars et al., 2002), formando novos minerais que podem ser muito diferentes dos óxidos e hidróxidos de Fe, normalmente predominantes nos solos relativamente bem drenados das encostas, a goethita e a hematita (Schwertmann & Taylor, 1989).

O solo utilizado neste experimento foi coletado em uma várzea com drenagem dificultada (afogada) e adição expressiva de materiais particulados, incluindo óxidos de ferro, especialmente goethita e restos vegetais como fonte de energia para o sistema. Este Gleissolo apresentou teor elevado de ferro reativo ($54,5 \text{ g kg}^{-1}$ de Fe extraído com oxalato de amônio), mostrando que em ambientes de várzea a entrada continuada e com intensidade flutuante de matéria orgânica lábil possibilita a dissolução redutiva de óxidos de ferro tão estáveis como a goethita e a hematita que entram no sistema e a sua reprecipitação em uma matriz oxidica com elevada reatividade.

A dinâmica de Fe, apesar dos elevados teores de restos vegetais e de ferro reativo, mostra teores relativamente baixos de Fe em solução (cerca de 100 a 120 mg L^{-1}), que se mantiveram relativamente constantes aos dois e 18 dias, caindo para 50 a 60 mg L^{-1} , aos 34 dias após a inundação (Figura 27A). Estes dados sugerem que a cinética de precipitação foi capaz de impedir a manutenção de elevados teores de Fe solúvel.

Este experimento apresentou, em todas as unidades experimentais, intensa respiração microbiana, denunciada pelo borbulhamento acelerado de gases desde o início até cerca de 20 dias após a inundação. Este resultado sugere a existência de sítios com concentrações elevadas de CO_2 , condição que pode favorecer a formação de lepidocrocita (Schwertmann, 1959; Carlson & Schwertmann, 1990) e, possivelmente, de siderita.

A dinâmica de Pi (Figura 27B) também evidencia um comportamento muito distinto daquele encontrado na maioria dos estudos anteriores (Ponnamperuma, 1972; Mello, 1991; Mello et al., 1998). Neste estudo, devido à aplicação de formas solúveis de P no momento da inundação, os teores mais elevados deste elemento foram obtidos aos dois, diminuindo acentuadamente até aos 50 dias após a inundação (Figura 27B). A diminuição dos teores de Pi entre dois e 18 dias após a inundação foi muito menos acentuada do que aquela verificada no experimento 1 e por Wang et al. (2001), mostrando que os teores relativamente elevados de Fe extraídos com oxalato representaram um forte dreno para P em solução, antes mesmo da primeira amostragem aos 2 dias após a inundação.

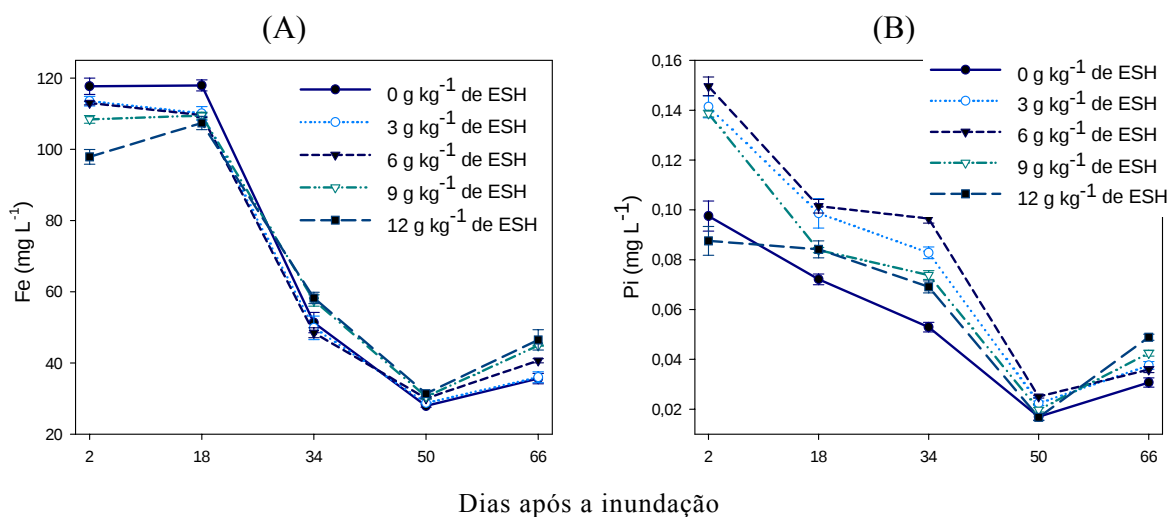


Figura 27. Dinâmica de ferro (Fe) (A) e fósforo inorgânico (Pi) (B) em Gleissolo Háplico Tb distrófico (GXbd-3) argiloso e com teor elevado de Fe reativo inundado em função da adição de ESH.

As concentrações de Fe foram relativamente pouco afetadas pelo aumento no teor do ESH (Figura 28A). Observou-se uma ligeira diminuição aos dois e 18 dias e um ligeiro aumento nos teores de Fe com o aumento nas doses do ESH aos 34, 50 e 66 dias após a inundação.

As curvas que descrevem Pi em solução em função do ESH (Figura 28B) mostraram um efeito quadrático de ESH com um ponto de máxima dos teores de Pi em cerca de 6,0 g kg⁻¹ de ESH aos dois dias após a inundação. Aos 18 dias, este pico ocorreu entre ± 3 à ± 5 g kg⁻¹, e aos 34 dias entre $\pm 6,5$ à $\pm 8,5$ g kg⁻¹. Nestas três épocas, na parte ascendente da curva de resposta, o ESH atuaria como um mecanismo de bloqueio crescente nos sítios de adsorção de fosfato. Na segunda metade do espaço experimental, possivelmente, os teores de ESH seriam suficientes para a permanência de capeamentos hidrofóbicos, que atuariam retardando a dissolução da matriz oxídica, o que pode explicar os teores mais baixos de Pi. Já, aos 50 e 66 dias após a inundação, os teores de Pi foram positivamente influenciados pelo aumento nos teores de ESH, explicado pelo aumento no bloqueio dos sítios de adsorção de P pelas substâncias húmicas (ESH).

A reorganização, especialmente da matriz oxídica e com diferenciados níveis de incorporação de elementos químicos, ocorre durante os processos de dissolução e precipitação de minerais (Mayer & Jarrell, 2000; Taillefert et al., 2000; Gunnars et al., 2002).

A participação de Po alcançou cerca de 70 a 75 % aos dois dias e 85 a 95 % a partir dos 18 dias após a inundação (Figura 29B) em relação ao Pt. Também para este experimento, as formas orgânicas dominaram a disponibilidade de P em solução, embora possam existir questionamentos devido à possibilidade da existência de P orgânico particulado que seria liberado na digestão ácida das amostras (Ron Vaz et al., 1993; Haygarth et al., 1995; Gerke & Jungk, 1991; Aiken & Jeenher, 1993; Sinaj et al., 1998; McDowell & Sharpley, 2001; Hens & Merckx, 2002). No entanto, a acidificação para $\text{pH } 1,5 \pm 0,1$ e a centrifugação a 2.000 g, possivelmente, minimizou a presença de material particulado em suspensão.

Os valores de Pt, Po, Po (%) e Pi (Figura 29) evidenciaram a participação crescente de Po (%), especialmente dos dois aos 34 dias após a inundação. Entre 18 e 34 dias após a inundação, Pt e Po aumentaram, enquanto Pi se manteve relativamente constante (Figuras 29A, B e D, respectivamente), sugerindo a importância do Po na disponibilização de P na solução de solos inundados.

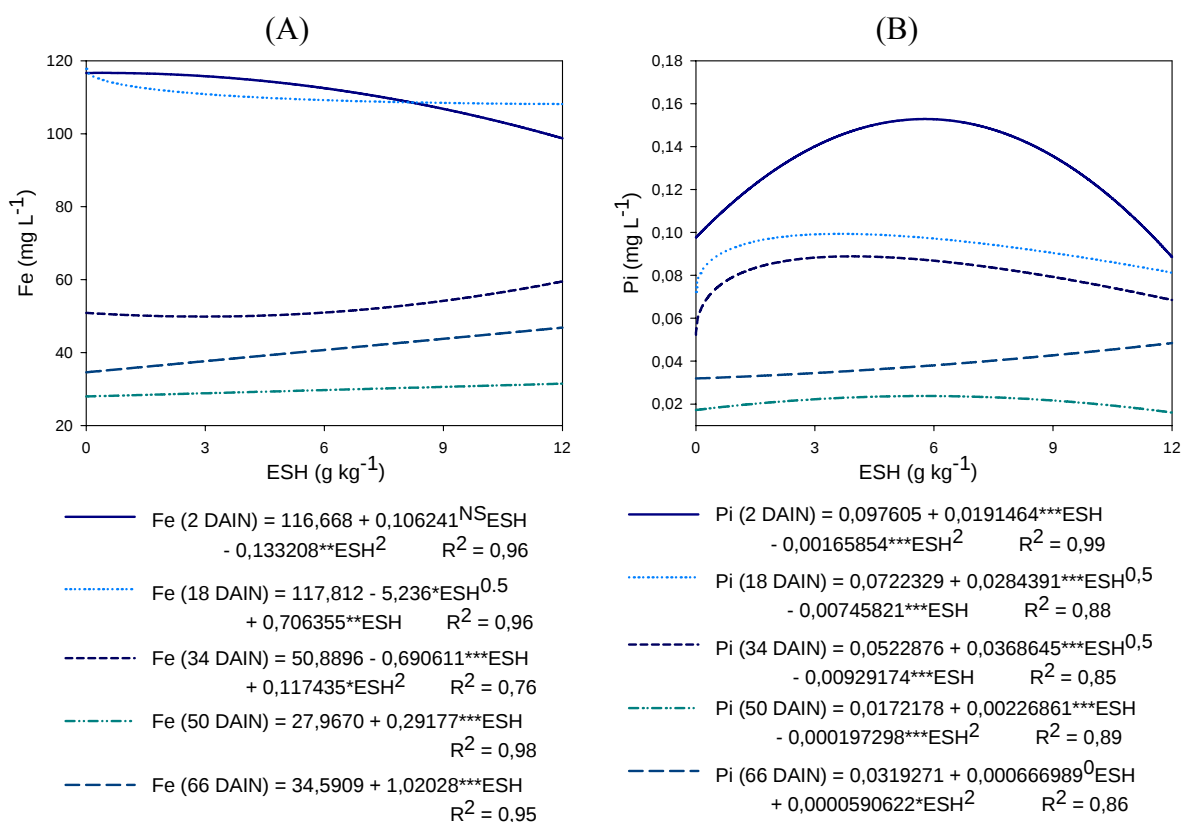


Figura 28. Ferro – Fe (A) e fósforo inorgânico – Pi (B) na solução de um Gleissolo Háplico Tb distrófico (GXbd-3) com teor elevado de Fe reativo inundado em função da adição de ESH (DAIN = dias após a inundação).

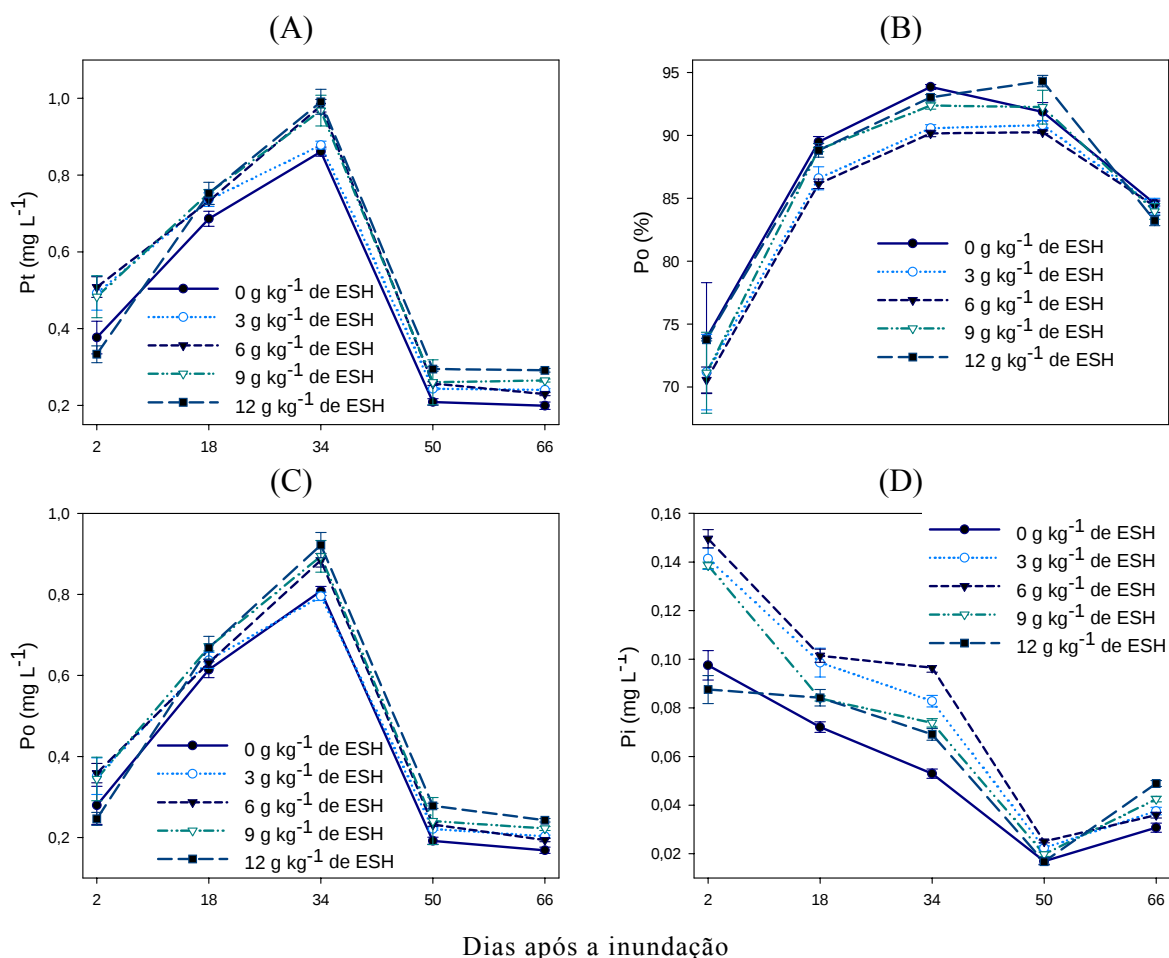


Figura 29. Pt (A), Po (%) (B), Po (C) e Pi (D) na solução de um Gleissolo Háplico Tb distrófico (GXbd-3) argiloso e com teor elevado de Fe reativo inundado em função da adição de ESH.

4.4.2. Adsorção de P estimado por P remanescente (Prem) em amostras secas e em amostras saturadas do final do período de inundação, em função da adição de ESH

Os dados deste experimento não permitiram ajustar equações para P remanescente em função da adição de ESH em amostras saturadas e em amostras secas ao final do período de inundação. A adsorção de P foi significativamente mais elevada (comparação de m dias por contrastes ortogonais a 1 %) em amostras saturadas ($P_{rem} = 0,036 \text{ mg L}^{-1}$) em relação a amostras secas ($P_{rem} = 5,12 \text{ mg L}^{-1}$). O solo original apresentou teores elevados de Fe-oxalato ($54,5 \text{ g kg}^{-1}$), indicando que a entrada de óxidos de ferro a partir das encostas provocou transformações rápidas na

estabilidade destes mesmos óxidos de ferro. Estas transformações podem ser explicadas pela dissolução redutiva (Roden et al., 2001; Sobolev & Roden, 2001a,b) e pela reprecipitação de uma matriz de Fe finamente particulada, tendo como fator determinante a entrada de carbono orgânico lábil no sistema, tanto por adições a partir das encostas quanto pela vegetação da várzea.

Embora a adsorção de P estimada por P remanescente tenha sido elevada em amostras secas e em amostras saturadas, a adsorção foi significativamente maior em amostras saturadas, sugerindo abertura das superfícies expostas para adsorção e um drástico empacotamento ou fechamento com a secagem das amostras.

4.5. Experimento 5 - Dinâmica de Fe e P em solução de um Gleissolo Melânico Háplico distrófico (GMd), pobre em Fe(III) livre, como variável da adição de ferrihidrita, em condições de inundação

A adição de óxidos e hidróxidos de ferro a Gleissolos com elevados teores de substâncias húmicas é um evento natural, acelerado por práticas inadequadas de conservação do solo nas encostas que compõem a microbacia de uma várzea. A inundação destas várzeas enriquecidas de minerais de Fe deve provocar profundas alterações na dinâmica redox e nas concentrações de espécies em solução, especialmente Fe e P.

4.5.1. Dinâmica de Fe e P em solução

O experimento constituiu-se da adição de doses crescentes de ferrihidrita sintética a um Gleissolo com teores elevados de substâncias húmicas, o que provocou profundas alterações na dinâmica de Fe e de P em solução ao longo de 98 dias de inundação (Figura 30). Embora hematita e goethita sejam dominantes entre os minerais de Fe bem cristalizados que entram nas várzeas a partir dos solos relativamente bem drenados das encostas, neste experimento, utilizou-se ferrihidrita sintética (baixa cristalinidade), visando maximizar as alterações na dinâmica redox já na primeira inundação.

Para todos os tratamentos, o pico de Fe ocorreu na segunda coleta de solução (18 dias), diminuindo acentuadamente até os 50 dias quando os teores de Fe diminuíram lentamente até o final do período de inundação (Figura 30A e B). Aos 18 dias, as concentrações de Fe em solução atingiram valores acima de 400 mg L⁻¹ no

intervalo de ± 25 a 28 g kg^{-1} de ferrihidrita, indicando que o espaço experimental foi adequado (Figura 31A). Este rápido declínio nos teores de Fe, depois de um pico aos 18 dias após a inundação (Figura 30A), indica um rápido esgotamento (diminuição) das reservas de carbono orgânico lábil. Nos solos e sedimentos inundados ou afetados pelo excesso de água e vegetados, a entrada de carbono orgânico lábil é relativamente abundante e com intensidade oscilante durante uma estação de crescimento. O esgotamento das reservas de carbono orgânico lábil diminui o consumo de oxigênio pelos microrganismos decompositores (Madigan et al., 2000), acentuando as possibilidades de oxidação biótica e abiótica de Fe. Em consequência, diminui a cinética de redução de Fe e aumenta a cinética de oxidação de Fe, diminuindo os teores de Fe e P em solução. A elevação do pH, com a dissolução de parte da matriz de Fe, também acelera a cinética de reprecipitação desta matriz.

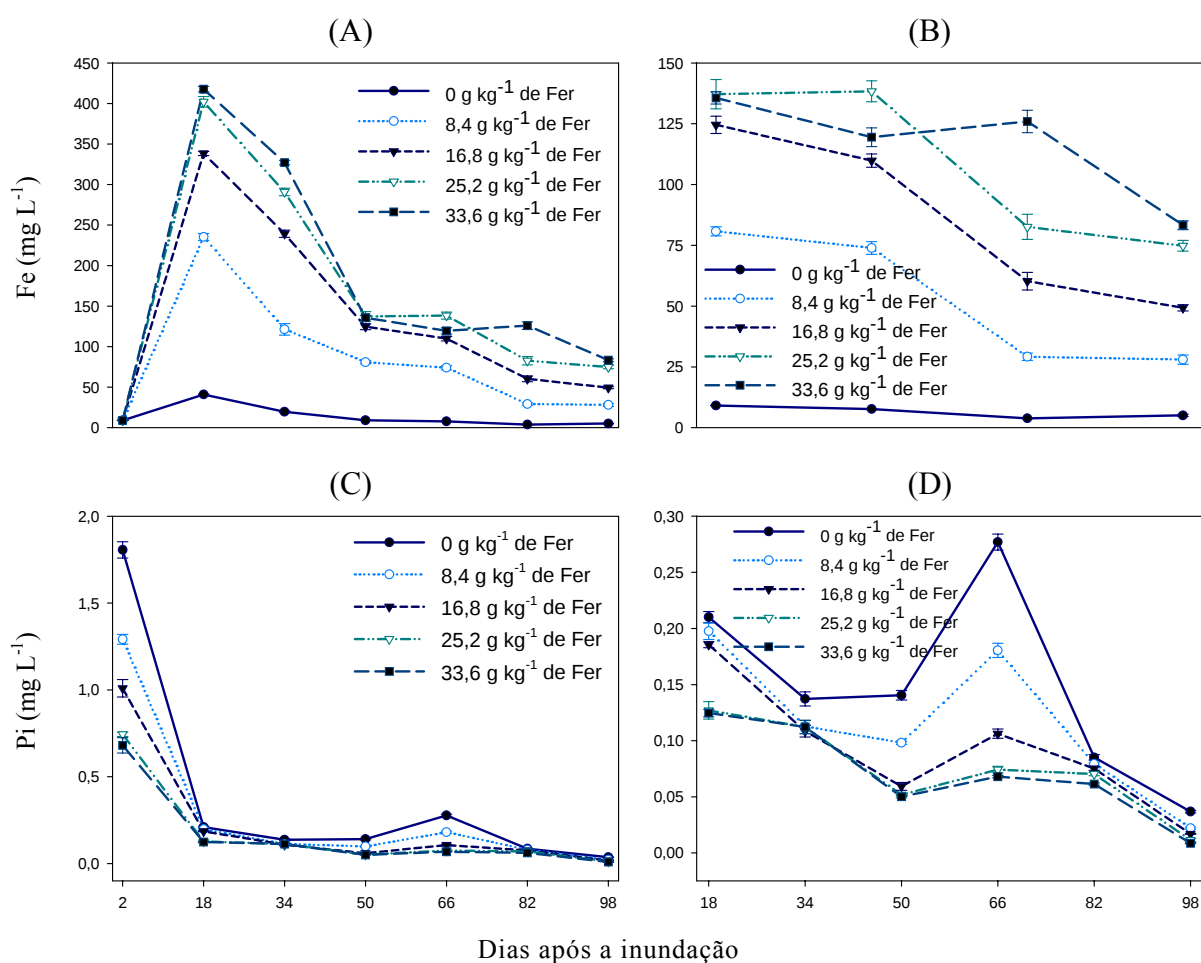


Figura 30. Dinâmica de Fe (A e B) e de Pi (C e D) na solução de um Gleissolo Melânico distrófico (GMD) inundado em função da adição de ferrihidrita.

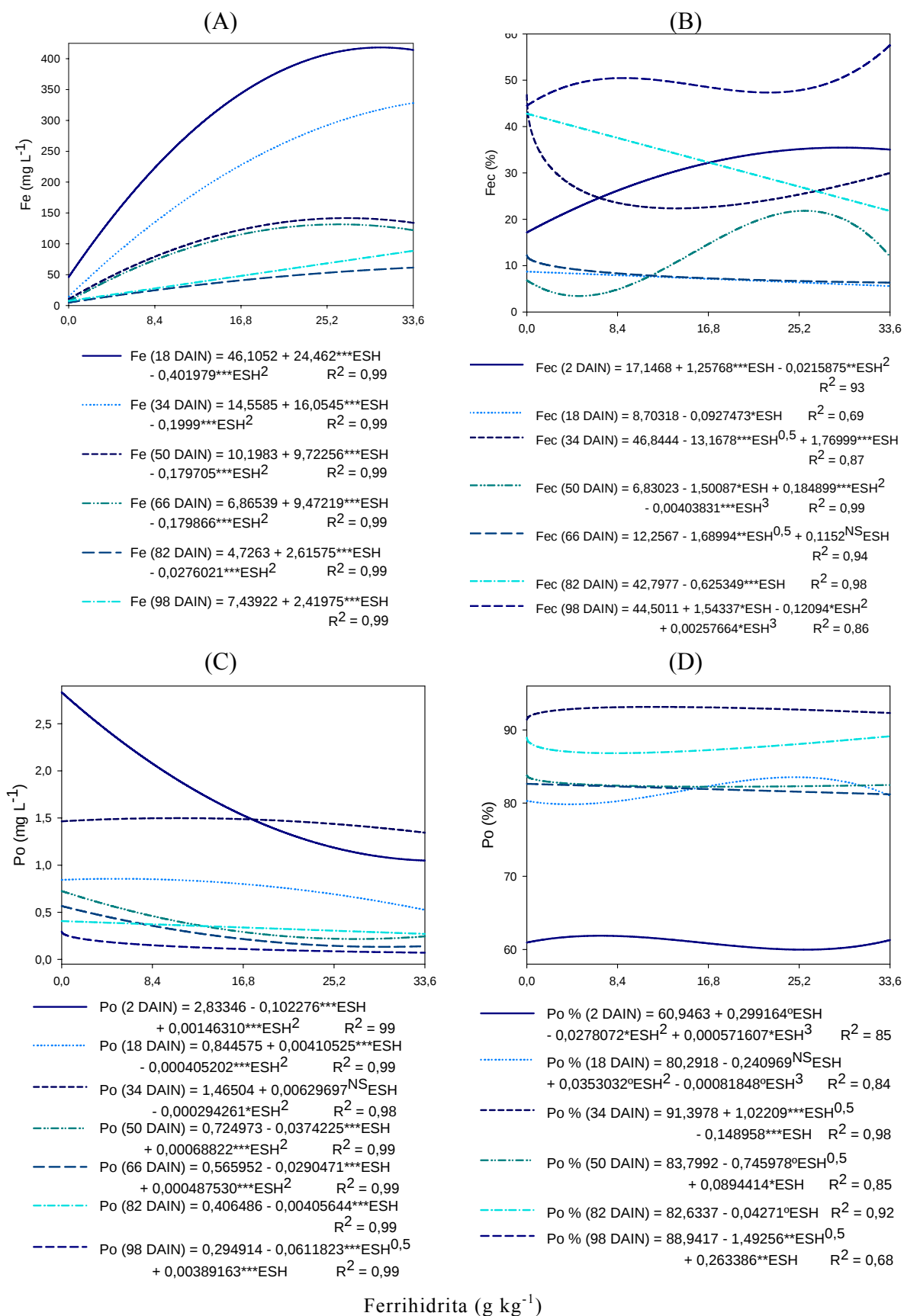


Figura 31. Ferro – Fe (A), ferro complexado – Fec (B), fósforo orgânico – Po (C) e Po % (D) na solução de um Gleissolo Melânico distrófico (GMd) inundado em função da adição de ferrihidrita (DAIN = dias após a inundação).

Os teores de Fe foram positivamente influenciados pelo aumento nas doses de ferrihidrita, especialmente aos 18 e 34 dias, tendo um efeito positivo menor aos 50, 66, 82 e 98 dias e nenhum efeito aos dois dias após a inundação (Figura 31A).

As concentrações de Pi diminuíram acentuadamente dos dois aos 18 dias após a inundação para todos as doses de ferrihidrita (incluído a dose zero). Os teores relativamente baixos de Pi na dose zero de ferrihidrita mostram que este solo, embora rico em matéria orgânica, apresenta elevada capacidade de adsorção de fosfatos. Ocorreu uma pequena recuperação dos teores de Pi aos 66 dias após a inundação (Figura 30D).

Estes dados denotam que a adição de uma fonte de P solúvel no momento da inundação encontra rápida adsorção em solos ricos em óxidos e hidróxidos de Fe e Al, e aluminossilicatos de baixo grau de cristalinidade ou finamente particulados. Por outro lado, solos pobres em superfícies de adsorção de P que recebem fontes solúveis no momento da inundação, podem manter teores elevados de P em solução nas duas primeiras semanas, como mostraram os dados de Wang et al. (2001).

Quando fontes solúveis de P são aplicadas no momento da inundação, podem aparecer concentrações relativamente altas de P em solução no início do período e que diminuem rapidamente nas primeiras duas semanas (Wang et al., 2001). Observou-se uma acentuada diminuição de Pi em função de ferrihidrita aos dois dias após a inundação, evidenciando a importância da matriz reativa de Fe na diminuição das concentrações de Pi na matriz da solução do solo inundado (Figura 32A).

Solos inundados, com elevados teores de matéria orgânica, podem apresentar ferro solúvel complexado às substâncias húmicas. Nesse experimento, observou-se um aumento das formas complexadas de ferro (Fec %) em relação ao ferro total (Fet) com o aumento das doses de ferrihidrita, especialmente, aos 34 e 66 dias após a inundação (Figura 31B). Estes dados indicam a necessidade de novos estudos, visto que materiais particulados em suspensão podem ter sido solubilizados na digestão ácida das amostras (Gerke & Jungk, 1991; Ron Vaz et al., 1993; Aiken & Jeenher, 1993; Haygarth et al., 1995; Sinaj et al., 1998; McDowell & Sharpley, 2001; Hens & Merckx, 2002). Além disso, a acidificação das amostras de solução para pH $1,5 \pm 0,1$ deve ter provocado a dissolução de parte da matriz de Fe coloidal recém precipitado em suspensão.

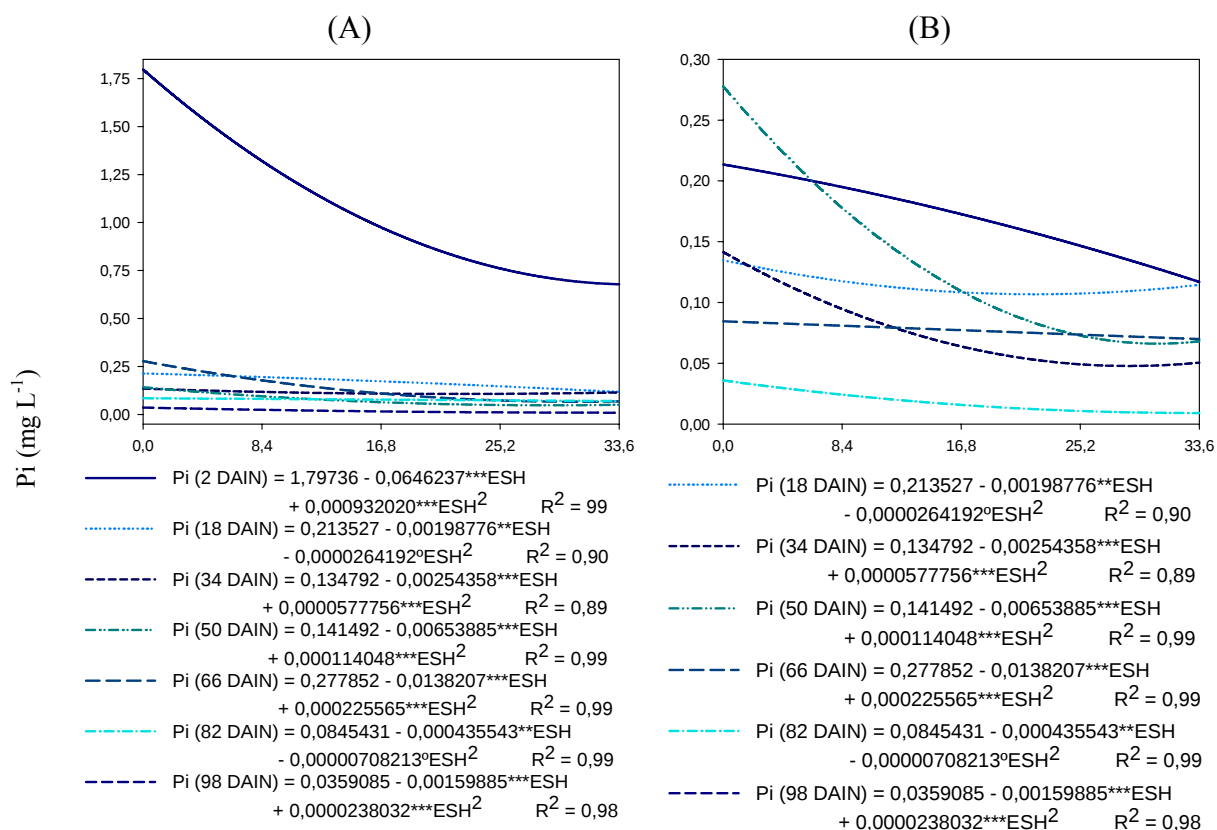


Figura 32. Fósforo em solução (Pi) de um Gleissolo Melânico distrófico (GMd) inundado em função da adição de ferrihidrita (DAIN = dias após a inundação). À esquerda (A) todo o período de avaliação e à direita (B) omitida a primeira época.

Os teores de Fe, aos dois dias após a inundação, foram relativamente baixos e não foram influenciados pelos teores de ferrihidrita (Figura 30A), evidenciando, para esta época, baixos índices de dissolução desta matriz oxidica e, portanto, ainda com superfície disponível para adsorção de Pi e Po. Os teores de Po foram negativamente influenciados pelo aumento nos teores de ferrihidrita (Figura 31C), especialmente aos dois dias após a inundação. Estudos recentes mostraram que o Po é adsorvido de forma semelhante ao Pi (Ognalaga et al., 1994), indicando que matrizes com capacidade elevada de adsorção de fosfatos podem atuar como drenos fortes não somente para Pi, mas também para Po. No entanto, o Pi pode ser incorporado em partículas minerais em crescimento (Gunnars et al., 2002), enquanto para Po isto provavelmente não ocorre. Além disso, a formação de complexos ternários substâncias húmicas-metal(Fe, Al)-fosfatos pode provocar a diminuição dos teores de Pi e Po em solução na medida em que aumentam os teores de metais complexados pela MO.

A participação de Po (%) é expressiva e varia de $\pm 62\%$ aos dois dias até mais de 90% aos 34 dias após a inundação (Figura 31D), mostrando que o Po pode dominar a oferta de P na matriz da solução de um solo inundado. Possivelmente, nos sítios de intensa atividade microbiana (entrada de carbono orgânico lábil, especialmente na rizosfera) esta participação deve ser ainda maior.

4.5.2. Adsorção de P em amostras saturadas e secas em função de ferrihidrita e Fe-oxalato

Na ausência de ferrihidrita, a adsorção de P foi igual nas amostras saturadas e nas secas (Figura 33). Isto mostra que solos com elevados teores de substâncias húmicas e teores muito baixos de óxidos e hidróxidos de Fe e Al e de aluminossilicatos amorfos, a secagem não altera significativamente a capacidade de adsorção de P, ou seja, as superfícies de adsorção permanecem praticamente inalteradas, possivelmente pela quase inexistência de reações de dissolução e de reprecipitação de minerais durante o período de inundação.

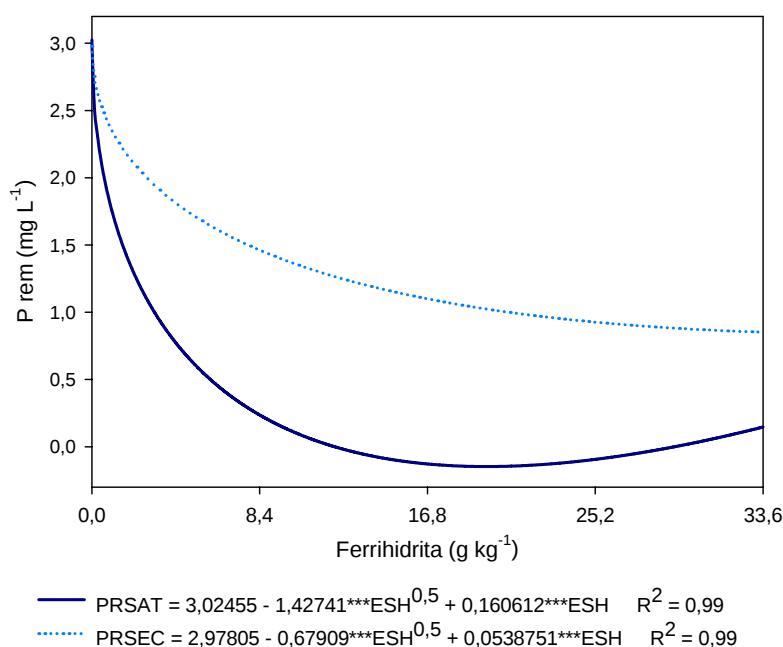


Figura 33. Adsorção de P avaliada por P remanescente (Prem) em amostras saturadas (PRSAT) e secas (PRSEC) do final do período de inundação de um Gleissolo Melânico distrófico (GMD), em função da adição de ferrihidrita.

Por outro lado, enquanto a adsorção de P se aproximou do máximo em $\pm 7,5 \text{ g kg}^{-1}$ de ferrihidrita em amostras saturadas, em amostras secas aumentou até atingir caráter assintótico em aproximadamente 15 a 18 g kg^{-1} de ferrihidrita.

Embora em amostras secas a adsorção de P tenha atingido ± 57 a 59 mg L^{-1} de uma solução de equilíbrio de 60 mg L^{-1} , os dados de adsorção de P mostraram um empacotamento ou fechamento do sistema em relação às amostras saturadas. Nestas, a adsorção de $\pm 60 \text{ mg L}^{-1}$ da solução de equilíbrio a partir de $\pm 7,5 \text{ g kg}^{-1}$ de ferrihidrita sugere que para os solos inundados estudos devem ser realizados para definir soluções de equilíbrio de maior concentração, ou que sejam capazes de avaliar melhor a abertura do sistema durante o período de inundação.

4.6. Experimento 6 - Dinâmica de ferro e fósforo na solução de um Organossolo Háplico sáprico (Oxs), rico em substâncias húmicas e resíduos vegetais e pobre em Fe(III) livre, como variável da adição de ferrihidrita, em condições de inundação

As dinâmicas de Fe, Pi, Po e Pt em um Organossolo inundado em função de ferrihidrita mostraram um pico de Fe aos 18 dias após a inundação, um pequeno aumento nos teores de Pi entre dois e 18 dias, enquanto os teores de Po e Pt se mantiveram relativamente constantes neste período (Figuras 34A, B, C e D, respectivamente). Estes dados mostram que em todo o espaço experimental ($11,0$ a $33,0 \text{ g kg}^{-1}$ de ferrihidrita), o fósforo adicionado na forma solúvel, no momento da inundação, foi rapidamente adsorvido e, em parte, liberado com a dissolução da matriz oxídica adicionada (Figuras 34 B, C e D). A dinâmica de Pi desse experimento discorda dos dados obtidos por Wang et al. (2001) e no experimento 1, nos quais as concentrações de P foram relativamente elevadas no início do período de inundação e diminuíram, acentuadamente, nos primeiros 10 a 20 dias após a adição da fonte solúvel. Portanto, em uma matriz mineral, com afinidade elevada por fósforo e com níveis baixos ou nulos de saturação por P, como no caso da ferrihidrita utilizada nesse estudo, a adsorção de P é praticamente imediata.

Os teores de Fe foram muito baixos aos dois dias após a inundação, mas se mantiveram em concentrações relativamente elevadas ($> 200 \text{ mg L}^{-1}$) aos 18, 34, 50 e 66 dias, apresentando um pico (600 a 800 mg L^{-1}) na segunda coleta de solução (Figura 34A).

A dissolução redutiva de ferrihidrita, além de Fe, deve liberar P para a solução, visto que o P adicionado deve ter sido adsorvido preferencialmente sobre esta matriz. A diminuição nos teores de Fe e Pi após um pico aos 18 dias do início da inundação (Figuras 34A e B) evidencia que a cinética de precipitação, após este pico, é maior do que a de dissolução. Além disso, a reprecipitação ocorre na forma de uma fração muito reativa de Fe (Willett & Higgins, 1980; Bradley et al., 1984; Ferrando et al., 2002) e que recobre as partículas minerais, orgânicas e estruturais (Bertsch & Seaman, 1999), aumentando a capacidade de adsorção de fosfatos ao longo do ciclo de inundação.

A existência de um contínuo entre adsorção (complexação) e precipitação de Fe sobre bactérias (Warren & Ferris, 1998) sugere que as substâncias húmicas e as superfícies das células podem complexar cátions di e trivalentes como Ca^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} ou estas superfícies podem evoluir, a partir das posições de complexação, para a precipitação de partículas finamente particuladas de Fe, Al e Mn. A complexação de cátions polivalentes diminui, enquanto a precipitação aumenta a adsorção de fosfatos.

Os teores de Fe e Fet (Figuras 35A e B) diminuíram com o aumento nos teores de ferrihidrita adicionados, a partir da segunda época de avaliação, sugerindo desequilíbrio nutricional para as bactérias redutoras de Fe, quando da dissolução da ferrihidrita sintética adicionada, desprovida da maioria dos elementos essenciais aos microrganismos. A adição de P, K, Ca, Mg, S, Zn, Cu, B e Mo deve ter suprido as necessidades nutricionais iniciais, a partir do aumento dos teores em solução ou adsorvidos. Os microrganismos se associam às superfícies dos minerais para dissolvê-los e obter elementos essenciais ao crescimento do biofilme, normalmente encontrados em concentrações muito baixas na matriz da solução do solo (De Vrind-De Jong & De Vrind, 1997; Stone, 1997; Banfield et al., 1999; Goldstein, 2000). Assim, a diminuição nos teores de Fe e Fet com o aumento das doses de ferrihidrita pode ser explicada pelo desequilíbrio nutricional causado pela pobreza química do material dissolvido. O fator limitante deve ter sido o P, devido sua rápida adsorção na matriz oxidica (Novais & Smyth, 1999).

Os teores de Pi e Pt também foram negativamente influenciados pelo aumento das doses de ferrihidrita (Figura 35D e E), mostrando que esta matriz se constitui em um dreno muito forte para P em solução, mesmo em solos com altos teores de MO.

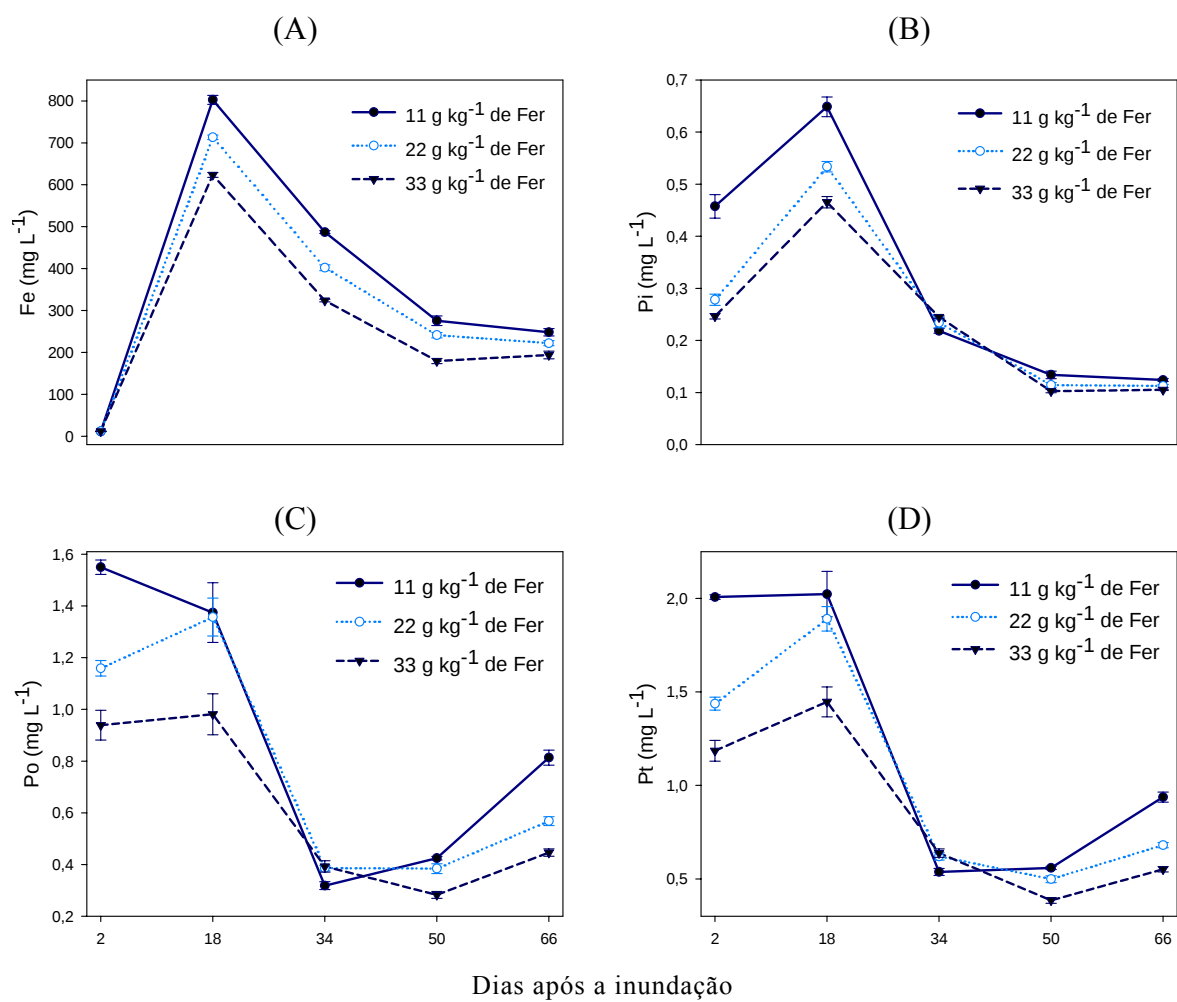


Figura 34. Dinâmicas de Fe (A), Pi (B), Po (D) e Pt (D) em um Organossolo Háplico sáprico (OXs) inundado em função da adição de ferrihidrita (Fer).

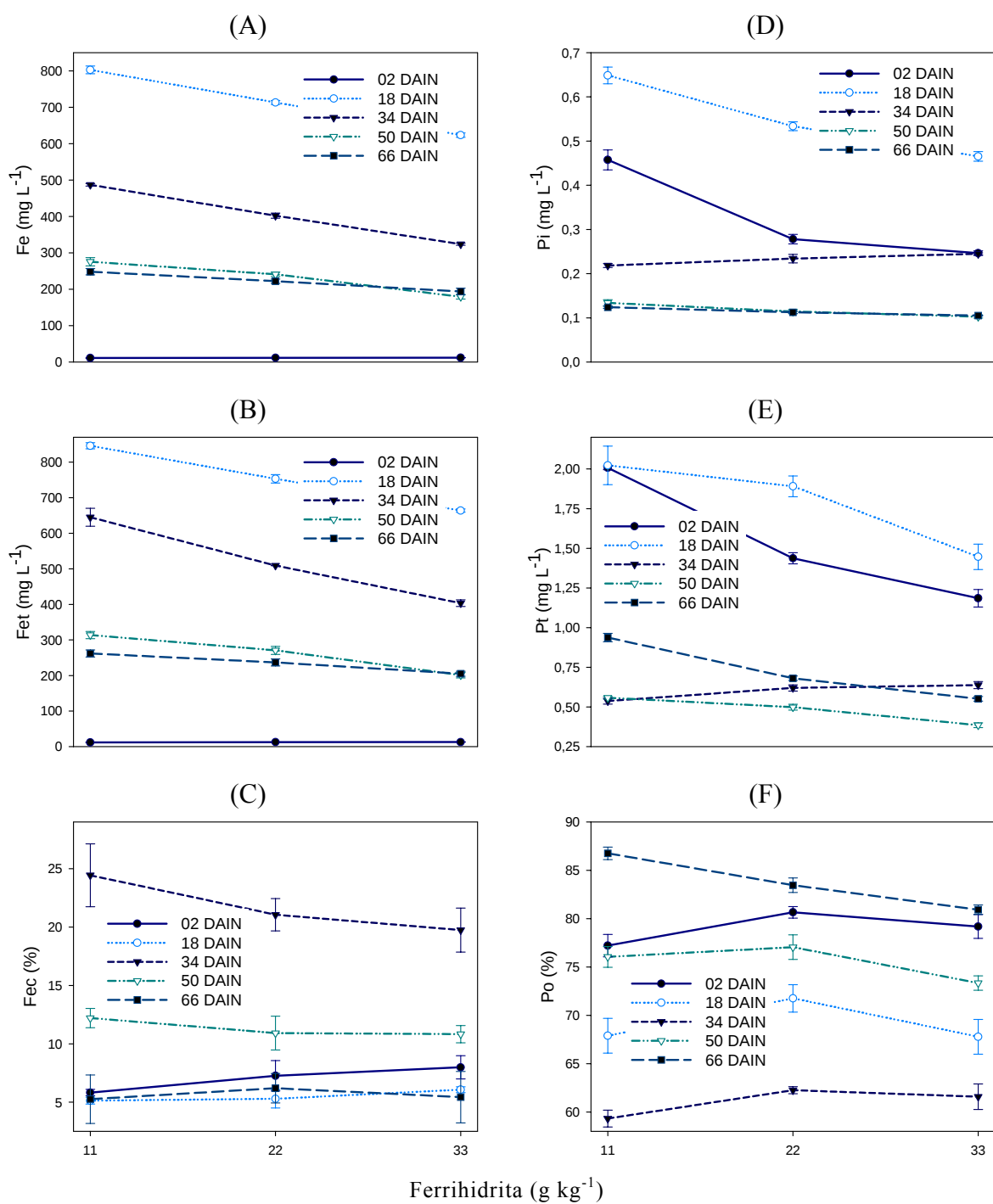


Figura 35. Fe (A), Fet (B), Fec % (C), Pi (D), Pt (E) e Po % (F) na solução de um Organossolo Háplico sáprico (OXs) inundado em função da adição de ferrihidrita.

4.6.1. Adsorção de P nas amostras saturadas e secas em função de ferrihidrita e de Fe-oxalato

A entrada de óxidos e hidróxidos de ferro a partir das encostas a um solo orgânico, afetado pelo excesso de água ou sujeito aos processos redox, pode provocar profundas alterações na adsorção de P. Neste experimento, o espaço experimental variou de 11 a 33 g kg⁻¹ de ferrihidrita. Em amostras saturadas, a adsorção de P se aproximou de 60 mg L⁻¹ (total) tendo pequeno aumento com o aumento das doses de ferrihidrita (Figura 36). Embora a adsorção de P tenha sido menor, mas também elevada para amostras secas, evidenciaram, neste caso, discreto fechamento do sistema com a secagem das amostras do solo.

É interessante ressaltar que os dois solos com conteúdos elevados de matéria orgânica, o Organossolo Háplico sáprico (OXs) e o Gleissolo Melânico Háplico (GMd) apresentaram capacidades muito altas de adsorção de fosfatos, mesmo na dose zero de ferrihidrita (± 3 mg L⁻¹ de P remanescente), sugerindo que dependendo da entrada de óxidos e hidróxidos de Fe e de outros minerais no sistema, as reações de dissolução e de reprecipitação podem ser suficientes para formar um contínuo entre adsorção e precipitação de elementos como ferro e alumínio e, possivelmente, de aluminossilicatos amorfos sobre as posições de complexação das substâncias húmicas e das superfícies de origem biológica (Warren & Ferris, 1998). É o caso dos solos caulíníticos e com conteúdos altos de matéria orgânica de Manhauçu, MG, que apresentam capacidade de adsorção de fosfatos elevada (Freitas, 1998).

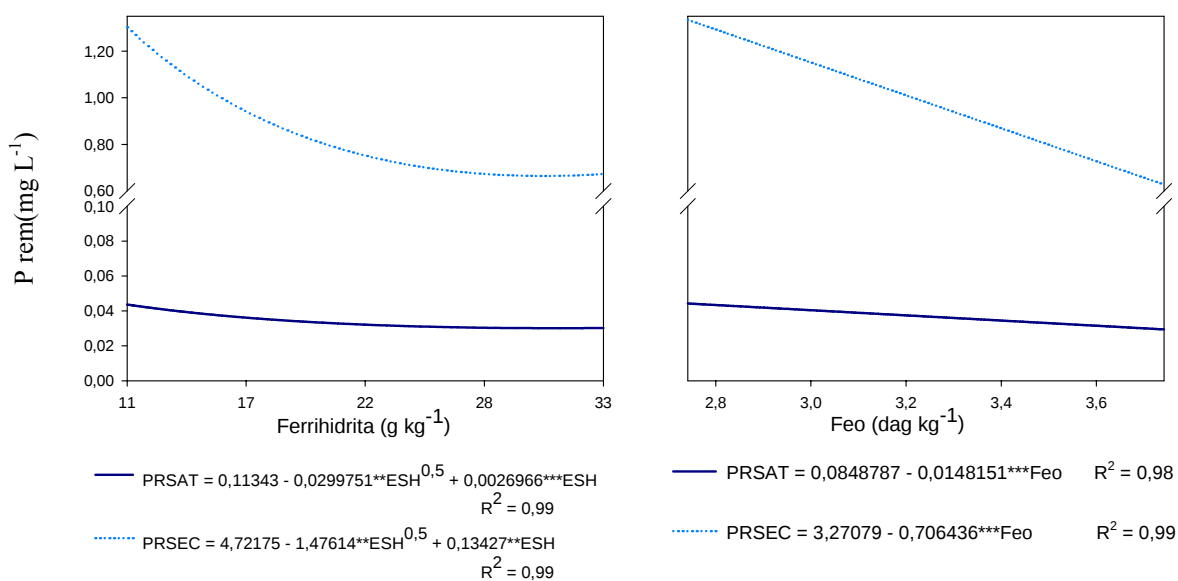


Figura 36. Adsorção de P avaliada por P remanescente em amostras saturadas (PRSAT) e secas (PRSEC) do final do período de inundação de um Organossolo Háplico sáprico (OXs) em função da adição de ferrihidrita (esquerda) e Fe-oxalato (Feo, direita).

5. RESUMO E CONCLUSÕES.

Este trabalho teve como objetivo o estudo das alterações na dinâmica de Fe e P e na capacidade de adsorção de P, influenciadas pela adição de uma fonte de carbono (FCO), de um extrato de substâncias húmicas (ESH) e de ferro amorfo (ferrihidrita) em solos tipicamente de várzea. Um horizonte B de um LVAd argiloso foi incluído, visando estudar a influência da adição de ESH e FCO na dinâmica de Fe e P em solução e na capacidade de adsorção de fosfatos. Neste experimento, as determinações de P remanescente foram realizadas em amostras secas ao ar no final do período de inundação e nos demais experimentos conduzidos em solos típicos de várzea (com amplas variações nos teores de Fe reativo e teores de matéria orgânica), tais determinações de P foram realizadas em amostras saturadas (não secas ao ar) e em amostras secas ao ar, visando estimar a abertura das superfícies de adsorção provocada pelas reações de dissolução redutiva e de reprecipitação de minerais durante o período de inundação.

A adição de uma fonte solúvel de P, no momento da inundação, resultou em concentrações elevadas de P, no início do período de inundação, que declinaram acentuadamente nas duas primeiras semanas após a inundação. Estes resultados apontam para a possibilidade de contaminação dos recursos hídricos, no início do período de inundação, quando fontes solúveis de P forem adicionadas no momento da inundação, especialmente quando os solos apresentarem baixa capacidade de adsorção de fosfatos, como os solos com altos teores de substâncias húmicas ou com baixos teores de Fe reativo.

Os resultados permitiram concluir que:

- As substâncias húmicas são fortes protetoras dos óxidos e hidróxidos de Fe contra a dissolução redutiva.
- A adição de uma fonte de carbono orgânico lábil é determinante nos índices de dissolução redutiva de Fe em meio anaeróbico, tanto em solos tipicamente de várzea como em solos com óxidos e hidróxidos de Fe mais estáveis de ??? bem drenados.
- A adição de fontes solúveis de P no momento da inundação resulta em elevadas concentrações de P em solução, particularmente nos solos com baixa capacidade de adsorção de fosfatos.
- Os teores de P em solução, de maneira geral, são negativamente influenciados pela adição de substâncias húmicas (ESH) e positivamente influenciados pela adição de palha.
- A adição de uma fonte de carbono orgânico lábil no momento da inundação resultou em um pico de Fe em solução cerca de 18 dias após a inundação, sugerindo que o recurso é rapidamente esgotado. Em solos com elevados teores de carbono orgânico lábil tais picos são sustentados por períodos mais prolongados após a inundação.
- O P orgânico em solução variou de cerca de 60 % até 90 a 95 % do início do período de inundação até 20 a 30 dias após a inundação, quando os valores se mantêm relativamente constantes, indicando que o Po pode dominar a oferta de P na solução de solos inundados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AAKRA, A.; HESSELSON, M. & BAKKEN, L.R. Surface attachment of ammonia-oxidizing bacteria in soil. *Microb. Ecol.*, 39:222-235, 2000.
- AIKEN, G. & JEENHER, J. Isolation and characterization of dissolved and colloidal organic matter. *Chem. Ecol.*, 08:135-151, 1993.
- ALPHEI, J.; BONKOWSKI, M. & SCHEU, S. Protozoa, Nematoda and Lumbricidae in the rhizosphere of *Hordelymus europaeus* (Poaceae): faunal interactions, response of microorganisms and effects on plant growth. *Oecologia*, 106:106-111, 1996.
- ALVAREZ V., V.H. & FONSECA, D.M. Definição de doses de fósforo para a determinação da capacidade máxima de adsorção de fosfato e para ensaios de casa de vegetação. *R. Bras. Ci. Solo*, 14:49-55, 1990.
- ALVAREZ V., V.H.; DIAS, L.E. & OLIVEIRA, J.A. Determinação do fósforo remanescente (Prm). Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 2000. 11p.
- ARNOLD, R.G.; DeCHRISTINA, T.J. & HOFFMAN, M.R. Reductive dissolution of Fe(III) oxides By *Pseudomonas* sp. 200. *Biotechnol. Bioeng.*, 32:1081-1096, 1988.
- ARTH, I & FRENZEL, P. Nitrification and denitrification in the rhizosphere of rice: the detection of processes by a new multichannel electrode. *Biol. Fertil. Soil*, 31:427-435, 2000.

- BALDWIN, D.S. Effects of exposure to air and subsequent drying on the phosphate sorption characteristics of sediments from a eutrophic reservoir. *Limnol. Oceanogr.*, 4:1725-1732, 1996.
- BANFIELD, J.F.; BARKER, W.W.; WELCH, S.A. & TAUNTON, A.A. Biological impact on mineral dissolution: application of the lichen model to understanding mineral weathering in the rhizosphere. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 96:3404-3411, 1999.
- BARROW, N.J. A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. *J. Soil Sci.*, 34:733-750, 1983.
- BASCOMB, C.L. Distribution of pyrophosphate-extractable iron and organic carbon in soils of various groups. *J. Soil Sci.*, 19:251-268, 1968.
- BENITES, V.M. Caracterização química e espectroscópica da matéria orgânica e suas relações com a gênese de solos da Serra do Brigadeiro, Zona da Mata mineira. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1998. 125p. (Tese de Mestrado)
- BERNER, R.A.; WESTRICH, J.T.; GRAHER, R.; SMITH, J. & MARTENS, C.S. Inhibition of aragonite precipitation from supersaturated seawater: A laboratory and field study. *Am. J. Sci.*, 278:816-837, 1978.
- BERTSCH, P.M. & SEAMAN, J. Characterization of complex mineral assemblages: implications for contaminant transport and environmental remediation. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 96:3350-3357, 1999.
- BINGEMANN, C.W.; VARNER, J.E. & MARTIN, W.P. The effect of the addition of organic materials on the decomposition of an organic soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 17:34-48, 1953.
- BLOMQUIST, S.; HJELLSTRÖM, K. & SJÖSTEN, A. Interference of arsenate, fluoride and determination of phosphate in water by the phosphoantimonymolybdenum blue method. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 54:31-43, 1993.
- BOND, R.D. & HARRIS, J.R. The influence of the microflora on physical properties of soils. I. Effects associated with filamentous algae and fungi. *Aust. J. Soil Res.*, 2:111-122, 1964.
- BRADLEY, J.; VIMPANY, I. & NICHOLLS, P.J. Effects of waterlogging and subsequent drainage of a pasture soil on phosphate sorption, extractable phosphate and oxalate-extractable iron. *Aust. J. Soil Res.*, 22:455-461, 1984.
- BRAMLEY, R.G.V.; BARROW, N.J. & SHAW, T.C. The reaction between phosphate and dry soil. 1. The effect of time, temperature and dryness. *J. Soil Sci.*, 43:749-758, 1992.

- BROOKES, P.C.; POWLSON, D.S. & JENKINSON, D.S. Measurement of microbial biomass phosphorus in soil. *Soil Biol. Biochem.*, 14:319-329, 1982.
- BROYLES, P. A flora of Vina Plains Preserve, Tehama County, California. *Madroño*, 34:209-227, 1987.
- BRUNE, A.; FRENZEL, P. & CYPIONKA, H. Life at the oxic-anoxic interface: microbial activities and adaptations. *FEMS Microbiol. Rev.*, 24:691-710, 2000.
- CAI, T.T.; YOST, R.S. & OLSEN, T.W. Potential errors in the use of the Murphy and Riley method for determination of phosphorus in soil extracts. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 25:3129-3146, 1994.
- CHABBI, A. *Juncus bulbosus* as a pioneer species in acidic lignite mining lakes: interactions, mechanisms and survival strategies. *New Phytol.*, 144:133-142, 1999.
- CHARDON, W.J.; OEREMA, O.; CASTILHO, P.; VRIESEMA, R.; JAPENGA, J. & BLAAUW, D. Organic phosphorus in solutions and leachates from soils treated with animal slurries. *J. Environ. Qual.*, 26:372-378, 1997.
- CHIN, K.-J.; RAINEY, F.A.; JANSSEN, P.H. & CONRAD, R. Methanogenic degradation of polysaccharides and the characterization of polysaccharolytic clostridia from anoxic rice field soil. *Syst. Appl. Microbiol.*, 21:185-200, 1998.
- CIAVATTA, C.; ANTISARI, L.V. & SEQUI, P. Interference of soluble silica in determination of orthophosphate-phosphorus. *J. Environ. Qual.*, 19:761-764, 1990.
- COFFIN, D.E.A. A method for determination of free iron in soils and clays. *Can. J. Soil Sci.*, 43:7-17, 1963.
- COLEMAN, D.C.; COLE, C.V.; HUNT, H.W. & KLEIN, D.A. Trophic interactions in soil as they affect energy and nutrient dynamics. I. Introduction. *Microb. Ecol.*, 4:345-359, 1978.
- COSTERTON, J.W.; LEWANDOWSKI, Z.; DEBEER, D.; CALDWELL, D.; KORBER, D.R. & JAMES, G. Biofilms, the customized microniche. *J. Bacteriol.*, 176:2137-2142, 1994.
- COZZOLINO, A.; CONTE, P. & PICCOLO, A. Conformational changes of humic substances induced by some hydroxi-keto-, and sulfonic acids. *Soil Biol. Biochem.*, 33:563-571, 2001.
- DE VRIND-DE JONG, E.W. & DE VRIND, J.P.M. Algal Deposition of Carbonates and Silicates. *R. Mineral.*, 35:267-307, 1997.

- DeBANO, L.F. The effect of hydrophobic substances on water movement in soil during infiltration. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 35:340-343, 1971.
- DEKKER, I.W. & RITSEMA, C.J. How water moves in a water repellent sandy soil. I. Potential and actual water repellency. *Water Resour. Res.*, 30:2507-2517, 1994.
- DEKKER, L.W. & RITSEMA, C.J. Wetting patterns and moisture variability in water repellent Dutch soils, *J. Hydrol.*, 231-232:148-164, 2000.
- DENISON, F.H.; HAYGARTH, P.M.; HOUSE, W.A. & BRISTOW, A.W. The measurement of dissolved phosphorus compounds: evidence for hydrolysis during storage and implications for analytical definitions in environmental analysis. *Int. J. Environ. Sci.*, 69:111-123, 1998.
- DINKELAKER, B.; RÖMHELD, V. & MARSCHNER, H. Citric acid excretion and precipitation of calcium citrate in the rhizosphere of white lupin (*Lupinus albus* L.). *Plant, Cell Environ.*, 12:285-292, 1989.
- DINKELAKER, B.; HENGELER, C. & MARSCHNER, H. Distribution and function of proteoid roots and other root clusters. *Bot. Acta*, 108:183-200, 1995.
- DÖEBEREINER, J. & BALDANI, V.L.D. Endophytic diazotrophs other rhizobia. In.: MARTINS, M.T., ed. *Progress in Microbial Ecology. Proceedings of the International Symposium on Microbial Ecology*. São Paulo, SBM/ICOME. 1997. p.377-382.
- DONG, H.; FREDRICKSON, J.K.; KENNEDY, D.W.; ZACHARA, J.M.; KUKKADAPU, R.K. & ONSTOTT, T.C. Mineral transformation associated with the microbial reduction of magnetite. *Chemical Geology*, 169:299-318, 2000.
- DONG, D.; ZHANG, Y.-L.; HUA, X. & YUE, B. Selective chemical extraction and separation of Mn, Fe oxides and organic material in natural surface coatings: application to the study of trace metal adsorption mechanism in aquatic environments. *Microchem. J.*, 69:89-94, 2001.
- DOWLING, A.J.; BELL, L.C. & HUNT, S.B. Variations with time in phosphorus sorption properties of alternately flooded and drained soils from the Burdekin River Irrigation Area, North Queensland, Australia. In: DETURCK, P. & PONNAMPERUMA, F. N., eds. *Rice Production on acid soils of the tropics*. Sri Lanka, Kandy, 1991. p.51-57.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA – Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. *Manual de Métodos de Análise de Solo*. Rio de Janeiro, 1979.

- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de Métodos de Análise de Solos. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Rio de Janeiro, 1999. 412p.
- ENGELSTAD, O.P. & Terman, G.L. Agronomic effectiveness of phosphate fertilizers. In: KHASAWNEH, F.E.; SAMLE, E.C. & KAMPRATH, E.J., eds. The role of phosphorus in agriculture, Madison, American society of agronomy, 1980. p.311-322.
- FERRANDO, M.; MERCADO, G. & HERNÁNDEZ, J. Dinámica del hierro y disponibilidad de fósforo durante períodos cortos de anaerobiosis en los suelos. *Agrociencia*, 6:1-9, 2002.
- FINLAY, R. & SÖDERSTRÖM, B. Mycorrhiza and carbon flow to the soil. In: ALLEN, M.F., ed. Mycorrhizal functioning. New York, Chapman and Hall, 1992. p.134-160.
- FRANZMEIER, D.P.; HAJEK, B.F. & SIMONSON, C.H. Use of amorphous material to identify spodic horizons. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 29:737-743, 1965.
- FREDRICKSON, J.K.; ZACHARA, J.M.; KENNEDY, D.W.; DONG, H.; ONSTOOT, T.C.; HINMAN, N.W. & LI, S. Biogenic iron mineralization accompanying the dissimilatory reduction of hydrous ferric oxide by groundwater bacterium. *Geochim. Cosm. Acta*, 62:3239-3257, 1998.
- FREITAS, J.A.D. Determinação da necessidade de calagem para o crescimento inicial do cafeeiro (*Coffea arabica* L.). Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1998. 99p. (Tese de Doutorado)
- FRENZEL, P. ROTHFUSS, F. & CONRAD, R. Oxygen profiles and methane turnover in a flooded rice microcosm. *Biol. Fertil. Soil*, 14:84-89, 1992.
- FU, S. & CHENG, W. Rhizosphere priming effects on the decomposition of soil organic matter in C₄ and C₃ grassland soils. *Plant Soil*, 238:289-294, 2002.
- GAHOONIA, T.S. & NIELSEN, N.E. Enhancing soil phosphorus use with longer root hairs of cereal cultivars. Copenhagen, The Royal Veterinary and Agricultural University, 137:7, 1998. (<http://www.kslab.ksla.se/S117-144.pdf>)
- GAHOONIA, T.S.; ASMAR, F.; GIESE, H.; GISSEL-NIELSEN, G. & NIELSEN, N.E. Root-released organic acids and phosphorus uptake of two barley cultivars in laboratory and field experiments. *Europ. J. Agron.*, 12:281-289, 2000.

- GERKE, J. Orthophosphate and organic phosphate in the soil solution of four sandy soils in relation to pH-evidence for humic-Fe-(Al-) phosphate complexes. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 23:601-612, 1992.
- GERKE, J. & JUNGK, A. Separation of phosphorus bound to organic matrices from inorganic phosphorus in alkaline soil extracts by ultrafiltration. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 22:1621-1630, 1991.
- GILBERT, B. & FRENZEL, P. Methanotrophic bacteria in the rhizosphere of rice microcosms and their effect on porewater methane concentration and methane emission. *Biol. Fertil. Soil*, 20:93-100, 1995.
- GILBERT, B. & FRENZEL, P. Rice roots and CH₄ oxidation: the activity of bacteria, their distribution and the microenvironment. *Soil Biol. Biochem.*, 30:1903-1916, 1998.
- GLINSKI, J. & LIPIEC, J. Soil physical conditions and plant roots. Florida, CRC Press, 1990, 250p.
- GOLDSTEIN, A.H.; ROGERS, R.D. & MEAD, G. Separating Phosphate From Ores Via Bioprocessing. *Nature Biotechnology*, 11:1250-1254, 1993.
- GOLDSTEIN, A.H. Bioprocessing of rock phosphate ore: essential technical considerations for the development of a successful commercial technology. New York, Alfred University, 2000. 21p. (<http://www.fertilizer.org/ifa/publicat/biblio/>)
- GRAYSTON, S.J.; VAUGHAN, D. & JONES, D. Rhizosphere carbon flow in trees, in comparison with annual plants: the importance of root exudation and its impact on microbial activity and nutrient availability. *Appl. Soil Ecol.*, 5:29-56, 1996.
- GUNNARS, A.; BLOMQVIST, S.; JOHANSSON, P. & ANDERSON, C. formation of Fe(III) oxyhydroxide colloids in freshwater and brackish seawater, with incorporation of phosphate and calcium. *Geochim. Cosm. Acta*, 66:745-758, 2002.
- HAYGARTH, P.M.; ASHBY, C.D. & JARVIS, S.C. Short-term changes in the molybdate reactive phosphorus of stored soil waters. *J. Environ. Qual.*, 24:1133-1140, 1995.
- HEDLEY, M.J.; STEWART, J.W.B. & CHAUHAN, B.S. Changes in inorganic and organic soil phosphorus induced by cultivation practices and by laboratory incubations. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46:970-976, 1982.
- HENS, M. & MERCKX, R. The role of colloidal particles in the speciation and analysis of "dissolved" phosphorus. *Water res.*, 36:1483-1492, 2002.

- HINSINGER, P. & GILKES, R.J. Mobilization of phosphate from phosphate rock and alumina-sorbed phosphate by the roots of ryegrass and clover as related to rhizosphere pH. *Europ. J. Soil Sci.*, 47:533-544, 1996.
- HINSINGER, P. & GILKES, R.J. Dissolution of phosphate rock in the rhizosphere of five plant species grown in an acid, P-fixing mineral substrate. *Geoderma*, 75:231-249, 1997.
- HINSINGER, P. How do plant roots acquire mineral nutrients? Chemical processes involved in the rhizosphere. *Adv. Agron.*, 64:225-265, 1998.
- HINSINGER, P. Bioavailability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review. *Plant Soil*, 237:173-195, 2001.
- HOBSON, W.A. & DAHLGREN, R.A. Soil forming processes in vernal pools of northern California, Chico area. In: WITHAM, C.W., BAUDER, E.T.; BELK D.; FERREN Jr., W.R. & ORNDUFF, R., eds. *Conservation, and Management of Vernal Pool Ecosystems – Proceedings Conference*. 1996. Sacramento, California Native Plant Society, 1998. p.24-37.
- HOCH, A.R.; REDDY, M.M. & AIKEN, G.R. Calcite crystal growth inhibition by humic substances with emphasis on hydrophobic acids from the Florida Everglades. *Geochim. Cosm. Acta*, 64:61-72, 2000.
- HOJBERG, O.; REVSBECH, N.P. & TIEDJE, J.M. Denitrification in soil aggregates analysed with microsensors for nitrous oxide and oxygen. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58:1691-1698, 1994.
- HOFFLAND, E.; FINDENEGG, G.R. & NELEMANS, J.A. Solubilization of rock phosphate by rape. I. Evaluation of the role of the nutrient uptake pattern. *Plant Soil*, 113:155-160, 1989.
- HOLFORD, I.C.R. & PATRICK Jr., W.H. Effects of duration of anaerobiosis and reoxidation on phosphate sorption characteristics of and acid soil. *Aust. J. Soil Res.*, 19:69-78, 1981.
- IBRAIMO, M.M. Solos sob caatinga da região dos lagos, RJ: gênese e relações geomorfológicas. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 2000.133p. (Tese de Mestrado)
- ILLMER, P.; BARRATO, A. & SCHINNER, F. Solubilization of hardly-soluble AlPO_4 with P-solubilizing microorganisms. *Soil Biol. Biochem.*, 27:265-270, 1995.
- JONGMANS, A.G.; Van BREEMEN, N.; LUNDSTRÖM, U.; van HEES, P.A.W.; FINLAY, R.D.; SRINIVASAN, M.; UNESTAM, T.; GIESLER, R.; MELKERUD, P.-A. & OLSSON, M. Rock-eating fungi. *Nature*, 389:682–683, 1987.

- KAPLAN, D.I.; BERTSCH, P.M.; ADRIANO, D.C. & MILLER, W.P. Soil-borne mobile colloids as influenced by water flow and organic carbon. *Environ. Sci. Technol.*, 27:1193-1200, 1993.
- KAPLAN, D.I.; BERTSCH, P.M. & ADRIANO, D.C. Mineralogical and physicochemical differences between mobile and nonmobile colloid phases in reconstructed pedons. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61:641-649, 1997.
- KIRK, G.J.D. & SALEQUE, M.A. Solubilization of phosphate by rice plants growing in reduced soil: prediction of the amount solubilized and the resultant increase in uptake. *European. J. Soil Sci.*, 46:247-255, 1995.
- KIRK, G.; SANTOS, E.; SANTOS, M. & FINDENEGG, G. Phosphorus efficiency. In: Rainfed lowland rice ecosystem, IRRI Program Report p.43-46, 1998a.
- KIRK, G.J.D.; GEORGE, T.; COURTOIS, B. & SENADHIRA, D. Opportunities to improve phosphorus efficiency and soil fertility in rainfed lowland and upland rice ecosystems. *Field Crops Res.*, 56:73-92, 1998b.
- KITANO, Y. & HOOD, D.W. The influence of organic material on the polymorphic crystallization of calcium carbonate. *Geochim. Cosm. Acta*, 29:29-41, 1965.
- KNAPP, E.P.; HERMAN, J.S.; MILLS, A.L. & HORNBERGER, G.M. Chances in the sorption capacity of Coastal Plain sediments due to redox alteration of mineral surfaces. *Appl. Geochem.*, 17:387-398, 2002.
- KOSTKA, J.E. & NEALSON, K.H. Dissolution and reduction of magnetite by bacteria. *Environ. Sci. Tech.*, 29:2535-2540, 1995.
- KÜSEL, K.; WAGNER, C.; TRINKWALTER, T. GÖßNER, A.S.; BÄUMLER, R. & DRAKE, H. Microbial reduction of Fe(III) and turnover of acetate in Hawaiian soils. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 40:73-81, 2002.
- KUZYAKOV, Y.; FRIEDEL, J.K. & STAHR, K. Review of mechanisms and quantification of priming effects. *Soil Biol. Biochem.*, 32:1485-1498, 2000.
- LAPEYRIE, F.; CHILVERS, G.A. & BHEM, C.A. Oxalic acid synthesis by the mycorrhizal fungus *Paxillus involutus* (Batsch. Ex. Fr.). *Fr. New Phytol.*, 106:139-146, 1987.
- LEE, K.E. & PANKHURST, C.E. Soil organisms and sustainable productivity. *Aust. J. Soil Res.*, 30:855-892, 1992.
- LEMIEUX, G. Fundamentals of forest ecosystem pedogenetics: an approach to metastability through. *Tellurian Biology*. Quebec, Laval University, 1997, 59p.

- LIESACK, W.S.; SCHNELL, S. & REVSBECH, N.P. Microbiology of flooded rice paddies. *FEMS Microbiol. Rev.*, 24:625-645, 2000.
- LINDSAY, W.L. Chemical equilibria in soils. New York, Wiley, 1979, 449p.
- LITTLE, B.J.; WAGNER, P.A. & LEWANDOWSKI, Z. Spatial relationships between bacteria and mineral surfaces. *R. Mineral.*, 35:123-159, 1997.
- LÖHNIS, F. Nitrogen availability of green manures. *Soil Sci*, 22:253-290, 1925.
- LOVLEY, D.R. & PHILLIPS, E.J.P. Rapid assay for microbially reducible ferric iron in aquatic sediments. *Appl. Environ. Microbiol.*, 53:1536-1540, 1987.
- LUTHER, G.W.I.; KOSTKA, J.E.; CHURCH, T.M.; SULZBERGER, B. & STUMM, W. Seasonal iron cycling in the salt-marsh sedimentary environment: the importance of ligand complexes with Fe(II) and Fe(III) in the dissolution of Fe(III) minerals and pyrite, respectively. *Mar. Chem.*, 40:81-103, 1992.
- MADIGAN, M.T.; MARTINKO, J.M. & PARKER, J. Brock biology of microorganisms. 9.ed. New Jersey, Printice Hall, 2000. 991p.
- MAGID, J. & NIELSEN, N.E. Seasonal variation in organic and inorganic phosphorus fractions of temperate-climate sandy soils. *Plant Soil*, 144:155-165, 1992.
- MAKAROV, M.I.; HAUMAIER, L. & ZECH, W. Nature of soil organic phosphorus: an assessment of peak assignments in the diester region of ^{31}P NMR spectra. *Soil Biol. Biochem.*, 34:1467-1477, 2002.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C. & OLIVEIRA, S.A. Avaliação do estado nutricional das plantas. Piracicaba, Associação Brasileira Pesquisa da Potassa e Fósforo, 1989. 201p.
- MAYER, T.D. & JARRELL, W.M. Phosphorus sorption during iron(III) oxidation in the presence of dissolved silica. *Water Res.*, 34:3949-3956, 2000.
- McDOWELL, R.W. & SHARPLEY, A.N. Soil phosphorus fractions in solution: influence of fertiliser and manure, filtration and method of determination. *Chemosphere*, 45:737-748, 2001.
- McKEAGUE, J.A., ed. Manual on soil sampling and methods of analysis. 2.ed. Ottawa, Can. Soc. Soil Sci., 1978. 212p.
- MELLO, J.W.V. Dinâmica de fósforo, ferro e manganês e disponibilidade de fósforo para o arroz em solos inundados. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1991. 212p. (Tese de Doutorado)

- MELLO, J.W.V.; BARRÓN, V. & TORRENT, J. Phosphorus and iron mobilization in flooded soils from Brazil. *Soil Sci.*, 167:122-132, 1998.
- MILLER, R.M. & JASTROW, J.D. The role of mycorrhizal fungi in soil conservation. In: BETHLENFALVAY, G.J. & LINDERMAN, R.G., eds. *Mycorrhizae in sustainable Agriculture*. Madison, ASA. 1993. (ASA Special Publication, 54).
- MILLER, A.J.; SCHUUR, E.A.G. & CHADWICK, O.A. Redox control of phosphorus in Hawaiian montane forest soils. *Geoderma*, 102:219-237, 2001.
- MURPHY, J. & RILEY, J.P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 27:31-36, 1962.
- NEUMANN, G. & MARTINOIA, E. Cluster roots - an underground adaptation for survival in extreme environments, *Trends Plant Sci.*, 7:162-167, 2002.
- NIKIFOROFF, C.C. Hardpan and micro relief in certain soil complexes of California. Technical Bulletin, 745. Washington, Department of Agriculture, 1941.
- NOVAIS, R.F. & SMYTH, T.J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p.
- NOVOTNY, E.H. & MARTIN-NETO, L. Propriedades coloidais da matéria orgânica. In: G.A. Santos, F.A.O. Camargo, eds. *Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais*. Porto alegre, Gênese, 1999. p.41-67.
- NZIGUHEBA, G.; PALM, C.A.; BURESH, R.J. & SMITHSON, P.C. Soil phosphorus fractions and adsorption as affected by organic and inorganic sources. *Plant Soil*, 198:159-168, 1998.
- OGNALAGA, M.; FROSSARD, E. & THOMAS, F. Glucose-1-phosphate and myo-inositol hexaphosphate adsorption mechanisms on goethite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58:332-337, 1994.
- OTSUKI, A. & WETZEL, R.G. Interaction of yellow organic acids with calcium carbonate in freshwater. *Limnol. Oceanogr.*, 18:490-493, 1973.
- PETERS, V. & CONRAD, R. Sequential reduction processes and initiation of CH₄ production upon flooding of oxic upland soils. *Soil Biol. Biochem.*, 28:371-382, 1996.
- PHILLIPS, I.R. Phosphorus availability and sorption under alternating waterlogged and dry conditions. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 29:3045-3059, 1998.

- PHILLIPS, I.R. & GREENWAY, M. Changes in water-soluble and exchangeable ions, cation exchange capacity and phosphorus sorption capacity under alternate waterlogged and drying conditions. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 29:51-65, 1998.
- PICCOLO, A. Hydrophobic interactions controlling molecular sizes of humic molecules in soils: Effects on the accumulation and decomposition of soil organic matter. In: *PROCEEDINGS OF THE WORLD CONGRESS OF SOIL SCIENCE*, 16., Montpellier, 1998. *Anais. Montpellier, International Soil Science Society*, 1998. p.100.
- PONNAMPERUMA, F.N. The chemistry of submerged soils. *Adv. Agron.*, 24:29-96, 1972.
- PRIEMÉ, A.; SITUALA, J.I.B. & KLEMEDTSSON, L.R. Extraction of methane-oxidizing bacteria from soil particles. *FEMS Microbiol.Ecol.*, 21:59-68, 1996.
- PRIGOGINE, I. Order through fluctuation: self organization and social systems. In: JANTSCH, E. & WADDINGTON, C.W., eds. *Evolution and consciousness: human systems in transition*. Addison Wesley, Reading, 1976. p.93-130.
- QUANG, V.O.D. & DUFEY, J.E. Effect of temperature and flooding duration on phosphate sorption in an acid sulphate soil from Vietnam. *Europ. J. Soil Sci.*, 46:641-647, 1995.
- REDDY, K.R.; D'ANGELO, E.M. & HARRIS, W.G. Biogeochemistry of wetlands. In: SUMMER, M.E., ed. *Handbook of soil science*. Boca Raton, CRC Press, 2000. p. 89-119.
- REDDY, M.M. Kinetic inhibition of calcium carbonate formation by wastewater constituents. In: RUBIN, A.J., ed. *Chemistry of wastewater technology*. Ann Arbor Science, 1978. p.31-58.
- REYNOLDS, R.C. Polyphenol inhibition of calcite precipitation in Lake Powell. *Limnol. Oceanogr.*, 23:585-597, 1978.
- RITSEMA, C.J. & DEKKER, I.W. How water moves in a water repellent sandy soil. 2. Dynamics of fingered flow. *Water Resour. Res.*, 30:2519-2531, 1994.
- RODEN, E.E.; SOBOLEV, D.; GLAZER, B. & LUTHER III, G.W. New insights into the biogeochemical cycling of iron in circumneutral sedimentary environments: Potential for a rapid microscale bacterial Fe redox cycle at the aerobic-anaerobic interface, In: COATES, J.D. & ZHANG, C., eds. *Iron in the natural environment: biogeochemistry, microbial diversity, and bioremediation*, Kluwer, 2001.
- RODEN, E.E. & ZACHARA, J. Microbial reduction of crystalline Fe(III) oxides: influence of oxide surface area and potential for cell growth. *Environ. Sci. Tech.*, 30:1618-1628, 1996.

- RON VAZ, M.D.; EDWARDS, A.C.; SHAND, C.A. & CRESSER, M.S. Phosphorus fractions in soil solution: influence of soil acidity and fertilizer additions. *Plant Soil*, 148:175-183, 1993.
- SAH, R.N. & MIKKELSEN, D.S. Effects of anaerobic decomposition of organic matter on sorption and transformations of phosphate in drained soils: 2. Effects on amorphous iron content and phosphate transformation. *Soil Sci.*, 42:346-351, 1986.
- SAMPLE, E.C. & RACZ, R.J. Reaction of phosphate fertilizers in soils. In: KHASAWNEH, F.E.; SAMPLE, E.C. & KAMPRATH, E.J., eds. *The Role of Phosphorus in Agriculture*. American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Madison, Wisconsin, USA, 1980. p.264-272.
- SCHWERTMANN, U. & CORNELL, R.M. Iron oxides in laboratory. Preparation and characterization. Weinheim, VHC, 1991. 317p.
- SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: *Minerals in soil environments*. 2.ed. Madison, SSSA, 1989. p.379-438.
- SEXTONE, A.J.; REVSBECH, N.P.; PARKIN, T.B. & TIEDJE, J.M. Direct measurement of oxygen profiles and denitrification rates in soil aggregates. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49:645-651, 1985.
- SINAJ, S.; MÄCHLER, F.; FROSSARD, E.; FAISSE, C.; OBERSON, A. & MOREL, C. Interference of colloidal particles in the determination of orthophosphate concentrations in soil water extracts. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 29:1091-1105, 1998.
- SKENE, K.R. Pattern formation in cluster roots: some developmental and evolutionary considerations. *Ann. Bot.*, 85:901-908, 2000.
- SMITH, K.A. & JACKSON, D.R. Phosphorus in run-off following manure applications to arable land. In: FOY, R.H. & DILS, R., eds. *Practical and innovative measures for the control of agricultural phosphorus losses to water*. Belfast, OECD Workshop, Department of agriculture, p.126-127, 1998.
- SOBOLEV, D. & RODEN, E.E. Evidence for rapid microscale bacterial redox cycling of iron in circumneutral environments. *Anton. van Leeuw*, 2001a.
- SOBOLEV, D. & RODEN, E.E. Suboxic deposition of ferric iron by bacteria in opposing gradients of Fe(II) and oxygen at circumneutral pH. *Appl. Environ. Microbiol.*, 67:1328-1334, 2001b.
- SOMMER, M. & STAHR, K. The use of element: clay ratios assessing gains and losses of iron, manganese and phosphorus in soils of sedimentary rocks on a landscape scale. *Geoderma*, 71:173-200, 1996.

- SOMMER, M. & SCHLICHTING, E. Archetypes of catenas in respect to matter – a concept for structuring and grouping catenas. *Geoderma*, 76:1-33, 1997.
- SOMMER, M.; HALM, D.; WELLER, U.; ZAREL, M. & STAHR, K. Lateral podzolization in a granite landscape. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64:1434-1442, 2000.
- SOMMER, M.; HALM, D.; GEISINGER, C.; ANDRUSCHKEWITSCH, I.; ZAREL, M. & STAHR, K. Lateral podzolization in a sandstone catchment. *Geoderma*, 103:231-247, 2001.
- STEVENSON, F.J. *Humus Chemistry: genesis, composition, reactions*. 2.ed. New York, John Wiley, 1994. 496p.
- STONE, A.T. Reactions of extracellular organic ligands with dissolved metal ions and mineral surfaces. *R. Miner.*, 35:309-344, 1997.
- SWIFT, R.S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D.L., ed. *Methods of Soil Analysis*, part 3. Madison, Soil Science Society of America, 1996. p.1011-1069.
- SYLVIA, D.M. Fundamentals and applications of arbuscular mycorrhizae: A "biofertilizer" perspective. In: Siqueira, J.O.; Moreira, F.M.S.; Lopes, A.S.; Guilherme, L.R.; Faquin, V.; Furtini Neto, A.E. & Carvalho, J.G., eds. *Inter-relação fertilidade, biologia do solo e nutrição de plantas*. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Lavras, Universidade Federal de Lavras, 1999. p.705-723.
- SZABOLCS, J. The concept of soil resilience. In: Greenland, D. J. & Szabolcs I. eds. *Soil Resilience and Sustainable Land Use*. UK, CAB International Wallingford, 1994. p.33-39.
- TAILLEFERT, M.; LIENEMANN, C.-P.; GAILLARD, J.-F. & PERRET, D. Speciation, reactivity, and cycling of Fe and Pb in a meromictic lake. *Geochim. Cosm. Acta*, 64:169-183, 2000.
- TARAFDAR, J.C. & CLAASSEN, N. Organic phosphorus compounds as a phosphorus source for higher plants through the activity of phosphates produced by plant roots and microorganisms. *Biol. Fertil. Soil*, 8:308-312, 1998.
- TUGEL, J.B.; HINES, M.E. & JONES, G.E. Microbial iron reduction by enrichment cultures isolated from estuarine sediments. *Appl. Environ. Microbiol.*, 52:1167-1172, 1986.
- TURNER, B.L. & HAYGARTH, P.M. Phosphorus forms and concentrations in leachate under four grassland soil types. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64:1090-1099, 2000a.

- TURNER, B.L. & HAYGARTH, P.M. Organic phosphorus characterization by phosphate hydrolysable phosphorus techniques: applications to soil extracts and runoff waters. In: WHITTON, B.A. & HERNÁNDEZ, I., eds. Phosphorus in the environment. The Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 2000b.
- URRUTIA, M.M.; RODEN, E.E.; FREDRICKSON, J.K. & ZACHARA, J.M. Microbial and surface chemistry controls on reduction of synthetic Fe(III) oxide minerals by dissimilatory iron-oxidizing *Shewanella* alga. *Geomicrobiol.*, 15:269-291, 1998.
- VADAS, P.A. & SIMS, J.T. Phosphorus sorption in manured Atlantic coastal plain soils under flooded and drained conditions. *J. Environ. Qual.*, 28:1870-1877, 1999.
- van BREEMEN, N.; LUNDSTRÖM, U.S. & JONGMANS, A.G. Do plants drive podzolization via rock-eating mycorrhizal fungi? *Geoderma*, 94:163-171, 2000.
- WADA, K. Allophane and imogolite. In: DIXON J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.1051-1087.
- WANG, K.; ZHANG, Z.; ZHU, Y.; WANG, G.; SHI, D. & CHRISTIE, P. Surface water phosphorus dynamics in rice fields receiving fertiliser and manure phosphorus. *Chemosphere*, 42:209-214, 2001.
- WARREN, L.A. & FERRIS, F.G. Continuum between sorption and precipitation of Fe(III) on microbial surfaces. *Environ. Sci. Tech.*, 32:2331-2337, 1998.
- WARREN, L.A. & HAACK, E.A. Biogeochemical controls on metal behavior in freshwater environments. *Earth-Sci. Ver.*, 54:261-320, 2001.
- WILLETT, I.R. & HIGGINS, M.L. Phosphate sorption by reduced and reoxidised rice soils. *Aust. J. Soil Res.*, 16:319-326, 1978.
- WILLETT, I. & HIGGINS, M.L. Phosphate sorption and extractable iron in soils during irrigated rice-upland crop rotations. *Austr. J. Exper. Agric. Animal Husb.*, 20:346-353, 1980.
- WILLETT, I.; CHARTRES, C.J. & NGUYEN, T.T. Migration of phosphate into aggregated particles of ferrihydrite. *J. Soil Sci.*, 39:275-282.
- WITTER, J.V.; JUNGRIUS, P.D. & Ten HARKEL, M.J. Modeling water erosion and the impact of water repellency. *Catena*, 18:115-124, 1991.
- YEOMANS, M.J. & BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 19:1467-1476, 1988.

- YOUNG, I. M. & RITZ, K. Tillage, habitat space and function of soil microbes. *Soil & Till. Res.*, 53:201-213, 2000.
- ZACHARA, J.M.; FREDRICKSON, J.K.; FREDRICKSON, L.; FREDRICKSON, S.-W.; KENNEDY, D.W.; SMITH, S.C. & GASSMAN, P.L. Bacterial reduction of crystalline Fe^{3+} oxides in single phase suspensions and subsurface minerals. *Am. Mineral.*, 83:1426-1443, 1998.
- ZAVEH, Z. & LIEBERMAN, A. *Landscape ecology: Theory and application*. 2.ed. New York, Springer Verlag, 1993. p.4-50.
- ZHANG, Y.S.; WERNER, W. & SUN, X. Phosphorus adsorption and desorption in paddy soils as affected by organic manure and cellulose. *Agribiol. Res.*, 46:286-294, 1993.