

**ALEX LALAS SILVA DA SILVA**

**PEDOGÊNESE DE ESPODOSSOLOS EM ÁREAS DE RESTINGA NA REGIÃO DOS  
LENÇÓIS MARANHENSES**

Dissertação 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 *Magister Scientiae*.

Orientador: João Carlos Ker

Coorientadora: Marlen Barros e Silva

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

S586p  
2022  
Silva, Alex Lalas Silva da, 1998-  
Pedogênese de espodossolos em áreas de restinga na região  
de Lençóis Maranhenses / Alex Lalas Silva da Silva. – Viçosa,  
MG, 2022.

1 dissertação eletrônica (83 f.): il. (algumas color.).

Inclui anexo.

Inclui apêndices.

Orientador: João Carlos Ker.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,  
Departamento de Solos, 2022.

Referências bibliográficas: f. 63-74.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.785>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Espodossolos - Lençóis Maranhenses (MA :  
Microrregião). 2. Solos - Lixiviação. 3. Datação por  
luminescência oticamente estimulada. 4. Terras-raras. I. Ker,  
João Carlos, 1955-. II. Universidade Federal de Viçosa.  
Departamento de Solos. Programa de Pós-Graduação em Solos e  
Nutrição de Plantas. III. Título.

CDD 22. ed. 631.498121

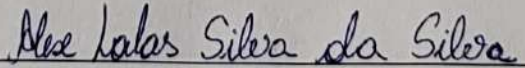
**ALEX LALAS SILVA DA SILVA**

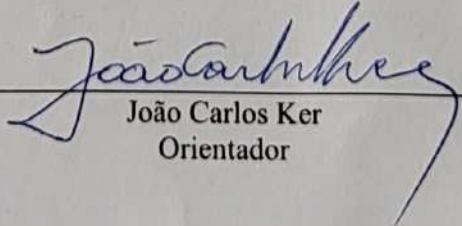
**PEDOGÊNESE DE ESPODOSSOLOS EM ÁREAS DE RESTINGA NA REGIÃO DOS  
LENÇÓIS MARANHENSES**

Dissertação 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 *Magister Scientiae*.

APROVADA: 25 de agosto de 2022.

Assentimento:

  
\_\_\_\_\_  
Alex Lalas Silva da Silva  
Autor

  
\_\_\_\_\_  
João Carlos Ker  
Orientador

*À minha avó Cecy, por todo o apoio e dedicação.*

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Alex Fábio e Maria de Jesus, e à minha avó Maria Cecy, por todo o apoio e incentivo na minha trajetória.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Solos pela oportunidade de realizar a pós-graduação.

Ao Professor João Carlos Ker, por todo o incentivo, orientação, ensinamentos, críticas e, principalmente, por acreditar da execução deste trabalho.

À Professora Marlen Barros e Silva (UEMA) por ter aceitado coorientar este trabalho e por todo incentivo, companheirismo, ensinamentos e oportunidades durante a minha graduação.

À professora Sônia H. Tatumi (UNIFESP), pela parceria nas análises de datação.

Aos funcionários do Departamento de solos, em especial José Maurício, Marcus, Cláudio, Adriana, Carlinhos e Paulo, por todo o auxílio durante execução das análises.

Aos amigos André Patrick, Yago Lima, Mauro Fernando, Fernanda, Augusto e Pedro, que apesar da distância física, sempre se fizeram presentes.

Aos amigos feitos durante esta jornada, em especial, Douglas, Samuel, Luís, Mairon, Vanessa, Daniel e Witallo, por toda a força, motivação e momentos de descontração.

Aos amigos feitos durante a etapa de laboratório: João Pedro, Sara Brinati, Christian Veiga, Sara Medeiros, Ludymila, Hilda e, em especial, ao Saulo Barroso, por toda ajuda no laboratório.

Ao corpo docente do Departamento de Solos, pela contribuição na minha vida pessoal e profissional.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para que eu chegasse até aqui.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

*“Se o ar não se movimenta, não tem vento, se a gente não se movimenta, não tem vida”.*

(Itamar Vieira Franco – Torto Arado)

## RESUMO

SILVA, Alex Lalas Silva da, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2022. **Pedogênese de Espodosolos em áreas de Restinga na região dos Lençóis Maranhenses.** Orientador: João Carlos Ker. Coorientadora: Marlen Barros e Silva.

Embora não tenham sido mencionados nos levantamentos de solos da região costeira arenosa do Estado do Maranhão, os Espodosolos ocorrem em proporção considerável na área coberta por restinga e campos higrófilos, no domínio geomorfológico dos Lençóis Maranhenses. Partindo desta constatação, a presente pesquisa teve por objetivo: 1) caracterizar química, física e mineralogicamente Espodosolos não hidromórficos sob cobertura de mata de restinga (P2, P3 e P4, P5 e P6), e hidromórficos, sob campo higrófilo (P1 e P7); 2) entender os processos envolvidos na gênese destes solos; 3) identificar, através de Luminescência Opticamente Estimulada – LOE a idade dos sedimentos que compõem os horizontes B espódicos; 4) determinar as concentrações dos Elementos Terras Raras: Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Samário (Sm), Európio (Eu), Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Hólmio (Ho), Érbio (Er), Túlio (Tm), Lutécio (Lu) e Itérbio (Yb). De maneira geral, constatou-se expressiva diferença entre as características morfológicas, químicas e físicas entre os solos estudados, com destaque para: 1) horizontes espódicos encontrados entre 32 e 171 cm, com cores e organizações diferentes nos perfis; 2) distrofia dos solos; 3) solos de textura arenosa, reflexo da contribuição sedimentar eólica, com maior proporção de areia fina do que grossa; 4) maiores teores de Al em relação ao Fe, pelos extratores oxalato ácido de amônio, ditionito-citrato-bicarbonato de sódio e pirofosfato de sódio; 5) baixos teores de fósforo remanescente nos horizontes espódicos, com correlação negativa e significativa com os teores de Al, indicando a provável contribuição de formas amorfas deste elemento na adsorção de fósforo; 6) mineralogia da fração argila, dominada por caulinita e calcita, esta última, herdada da deposição de bioclastos junto dos sedimentos marinhos; 7) Idade dos sedimentos variando de 2.600 a 22.200 mil anos para os horizontes B espódicos selecionados dos solos P1, P2, P3, P4 e P5. No P6, foram coletados quatro horizontes B espódicos em barranco exposto às margens do rio Piriá, entre 3 e 8 m de profundidade, com idades respectivas de cima para baixo: 15.200, 17.600, 50.800 e 57.600 anos, indicando descontinuidade de deposição ao longo do tempo, o que indica que este solo é poligenético; 8) Foram baixos os teores dos elementos Terras Raras nos horizontes selecionados dos solos estudados.

Palavras-chave: Horizonte espódico. Podzolização. Datação por LOE. Elementos Terras Raras

## ABSTRACT

SILVA, Alex Lalas Silva da, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, August, 2022. **Pedogenesis of Spodosols in Restinga areas in the Lençóis Maranhenses region.** Adviser: João Carlos Ker. Co-adviser: Marlen Barros e Silva.

Although not mentioned in soil surveys of the sandy coastal region of the State of Maranhão, Spodosols occur in considerable proportion in the area covered by restinga and hygrophilous fields, in the geomorphological domain of Lençóis Maranhenses. Based on this observation, the present research aimed to: 1) characterize chemically, physically and mineralogically non-hydromorphic Spodosols under restinga forest cover (P2, P3 and P4, P5 and P6), and hydromorphic ones, under hygrophilous field (P1 and P7 ); 2) understand the processes involved in the genesis of these soils; 3) identify, through Optically Stimulated Luminescence – OSL, the age of the sediments that compose the B spodic horizons; 4) determine the concentrations of Rare Earth Elements: Lanthanum (La), Cerium (Ce), Praseodymium (Pr), Neodymium (Nd), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm), Lutetium (Lu) and Ytterbium (Yb). In general, there was a significant difference between the morphological, chemical and physical characteristics of the studied soils, with emphasis on: 1) spodic horizons found between 32 and 171 cm, with different colors and organizations in the profiles; 2) soil dystrophy; 3) soils with a sandy texture, a reflection of the aeolian sedimentary contribution, with a higher proportion of fine sand than coarse; 4) higher levels of Al in relation to Fe, by ammonium acid oxalate, sodium dithionite-citrate-bicarbonate and sodium pyrophosphate extractors; 5) low levels of remaining phosphorus in the spodic horizons, with a negative and significant correlation with the levels of Al, indicating the probable contribution of amorphous forms of this element in the adsorption of phosphorus; 6) mineralogy of the clay fraction, dominated by kaolinite and calcite, the latter inherited from the deposition of bioclasts next to marine sediments; 7) Age of sediments ranging from 2,600 to 22,200 thousand years for selected spodic B horizons of soils P1, P2, P3, P4 and P5. At P6, four B spodic horizons were collected in a bank exposed to the banks of the Piriá River, between 3 and 8 m deep, with respective ages from top to bottom: 15,200, 17,600, 50,800 and 57,600 years, indicating discontinuity of deposition along the time, which indicates that this soil is polygenetic; 8) The levels of Rare Earth elements were low in the selected horizons of the studied soils.

Keywords: Spodic horizon. Podzolization. OSL dating. Rare Earth Elements.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	10
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	12
2.1	Bacia de Barreirinhas e Lençóis Maranhenses .....	12
2.2	Espodossolos: Caracterização e distribuição geográfica .....	15
2.3	Gênese do horizonte B espódico.....	18
2.3.1	Critérios definidores para horizonte B espódico pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS), Soil Taxonomy e World Reference Base (WRB). ...	20
2.4	Elementos Terras Raras .....	22
2.5	Princípios de Datação por Luminescência Opticamente Estimulada – LOE e datações para Espodossolos brasileiros. ....	24
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1	Caracterização da área de estudo .....	26
3.1.1	Localização .....	26
3.1.2	Clima e vegetação .....	28
3.1.3	Geologia e geomorfologia.....	28
3.2	Seleção dos perfis e coleta de amostras .....	30
3.3	Caracterização morfológica .....	32
3.4	Caracterização física .....	32
3.4.1	Análise granulométrica .....	32
3.5	Caracterizações químicas.....	32
3.5.1	Análises químicas de rotina .....	32
3.5.2	Digestão com ácido sulfúrico.....	33
3.5.3	Extração de ferro e alumínio por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio, oxalato de amônio e pirofosfato de sódio.....	33
3.5.4	Densidade ótica do extrato do oxalato de amônio (DOEO) .....	34

3.5.5	Elementos Terras Raras .....	34
3.6	Caracterização mineralógica .....	34
3.7	Datação por Luminescência Opticamente Estimulada – LOE.....	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1	Características morfológicas.....	35
4.2	Características físicas e químicas .....	38
4.3	Digestão com ácido sulfúrico.....	44
4.4	Extrações por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB), oxalato ácido de amônio e pirofosfato de sódio e densidade ótica do extrato do oxalato de amônio (DOEO).....	46
4.5	Características mineralógicas.....	50
4.6	Geoquímica dos Elementos Terras Raras (ETR) nos Espodossolos.....	53
4.7	Datação dos sedimentos arenosos dos Espodossolos obtidas por Luminescência Opticamente Estimulada (LOE).....	59
5	CONCLUSÕES .....	62
6	REFERÊNCIAS .....	63
	ANEXOS.....	75
	APÊNDICES .....	76

## 1 INTRODUÇÃO

Os Espodossolos, também Pozols ou Podzóis na literatura internacional, são definidos como solos constituídos por material mineral que apresentam horizonte B espódico (Bh, Bs ou Bhs) imediatamente abaixo do horizonte E, A ou de um horizonte hístico, com espessura insuficiente para se enquadrar como Organossolos. No Brasil, a distribuição dos Espodossolos encontra-se associada principalmente: a ambientes costeiros sob vegetação de restinga; nas cabeceiras do rio Negro, nos estados do Amazonas e Roraima; e em alguns ambientes do Pantanal mato-grossense.

Estima-se que, em nível de dominância, menos de 2 % da área do território brasileiro é ocupada por Espodossolos. Na região dos Lençóis Maranhenses, cujo, segundo os mapeamentos disponíveis, há dominância de Neossolos Quartzarênicos (antigas Areias Quartzosas Marinhas), tem-se encontrado perfis referentes a Espodossolos com determinada frequência, como será visto no presente estudo. Este fato sugere que os Espodossolos podem estar associados, como componentes subdominantes, aos Neossolos, ou até mesmo em dominância em uma parte considerável da área.

A formação dos Espodossolos está relacionada ao processo de podzolização, em que a lenta decomposição da matéria orgânica dissolvida (MOD), se associa com ferro e alumínio e é eluviada do horizonte superficial e iluviada para o horizonte subsuperficial, formando horizonte B espódico, de diferentes cores e espessuras, a depender do material depositado dominante: Bh – escuro, em razão do material orgânico; Bs – avermelhado ou vermelho amarelado, devido a menor quantidade de material orgânico e da presença de ferro e alumínio; e Bhs – caramelizado, quando os dois componentes anteriores são expressivos.

Em geral, os Espodossolos se desenvolvem a partir de materiais arenoquartzosos, que conferem a esses solos baixa fertilidade natural, sendo em sua maioria distróficos, além de textura predominantemente arenosa, podendo em raros casos chegar à textura média. Em termos de mineralogia, a fração argila desses solos costumam apresentar caulinita, vermiculita com hidróxi entre camadas, mica e esmectita; na fração silte, tem-se caulinita e quartzo; e na fração areia, predominância de quartzo. Alofana e imogolita não têm sido encontradas em Espodossolos do Brasil, diferentemente daqueles encontrados em regiões boreais e temperadas.

Em várias ocasiões, sobretudo nas reuniões de classificação e correlação de solos no Brasil (RCCs), e em pesquisas pontuais, foi abordada grande diversidade morfológica dessa classe no Brasil, fato confirmado por algumas teses de mestrado e doutorado. Com esses

debates, ficou clara a necessidade de mais pesquisas envolvendo métodos de quantificação de ferro e alumínio em suas diferentes formas, no sentido de obter mais dados quantitativos visando o aprimoramento da definição de B espódico, como na Soil Taxonomy, para fins de comparação com outros Espodossolos do mundo.

Desta forma, a seguinte hipótese foi formulada: perante a diversidade morfológica, os Espodossolos selecionados e coletados também serão diversos quanto à fertilidade natural, química, mineralogia, idade e concentrações de elementos terras raras, e a organização dos horizontes em alguns perfis podem indicar a existência de solos poligenéticos na região. Assim, a presente pesquisa teve como objetivo caracterizar e estudar a gênese de Espodossolos não hidromórficos (Restingas) e hidromórficos (campo higrófilo) em áreas do Parque Nacional do Lençóis Maranhenses, por meio da quantificação de diferentes formas ferro e alumínio, caracterização da composição mineralógica da fração argila, quantificação e distribuição de elementos terras raras e datação dos sedimentos que compõem os horizontes espódicos e não espódicos.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Bacia de Barreirinhas e Lençóis Maranhenses

A aglutinação e a fragmentação de massas continentais (ou placas tectônicas) ocorreram diversas vezes ao longo da história da Terra, com a formação de vários continentes e subcontinentes. São admitidos pelo menos seis destes eventos de aglutinação e fragmentação (TASSINARI, 2000; SCHOBENHAUS; BRITO NEVES, 2003).

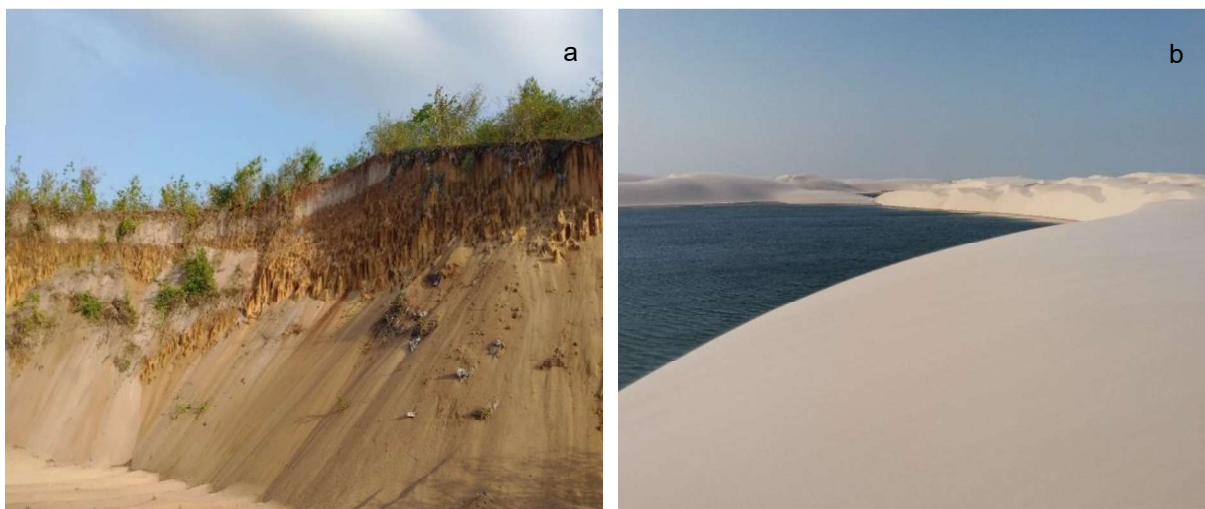
Há aproximadamente há 340 Ma, as massas continentais existentes começaram a se juntar novamente, formando, há cerca de 230 Ma, o supercontinente Pangeia, circundado por um único oceano, denominado Pantalassa. Desde cerca de 200 Ma, o Pangeia veio se fragmentando. A América do Sul e África começaram a se separar em 180 Ma, a uma velocidade em torno de alguns centímetros por ano, até chegar à configuração atual.

Durante a separação da América do Sul da África (abertura do Atlântico), a ação tectônica foi responsável por intensa modificação no relevo dos dois continentes, com consequente aparecimento de várias bacias sedimentares tipo rift (vales de afundamentos), ao longo da costa brasileira. A Bacia de Barreirinhas, no nordeste maranhense, situada entre as bacias de São Luís e do Parnaíba, é uma delas.

A Bacia de Barreirinhas, de idade cretácea (Albiano-Campaniano), ocupa uma superfície com cerca de 46.000 km<sup>2</sup>, dos quais 13.500 km<sup>2</sup> estão emersos. A porção marítima chega a 3.000 m de cota batimétrica (ZALAN, et al., 2004; SANTOS, 2008). É constituída, da base para o topo, por sedimentos clásticos continentais terrígenos do Grupo Canárias, e uma sequência transicional marinha caracterizada por clásticos e carbonatos do Grupo Caju, representativo do início da sedimentação marinha na bacia (FEIJÓ, 1994; REGALI et al., 1985).

Na área emersa da bacia, sedimentos neogênicos e quaternários arenosos foram depositados sobre aqueles do Grupo Caju, e do próprio Barreiras, e formaram depósitos eólicos antigos e depósitos eólicos litorâneos. Esses depósitos estão relacionados à diversidade de dunas fixas e móveis (Figura 1) que constituem o domínio geomorfológico dos Lençóis Maranhenses (VEIGA JUNIOR, 2000).

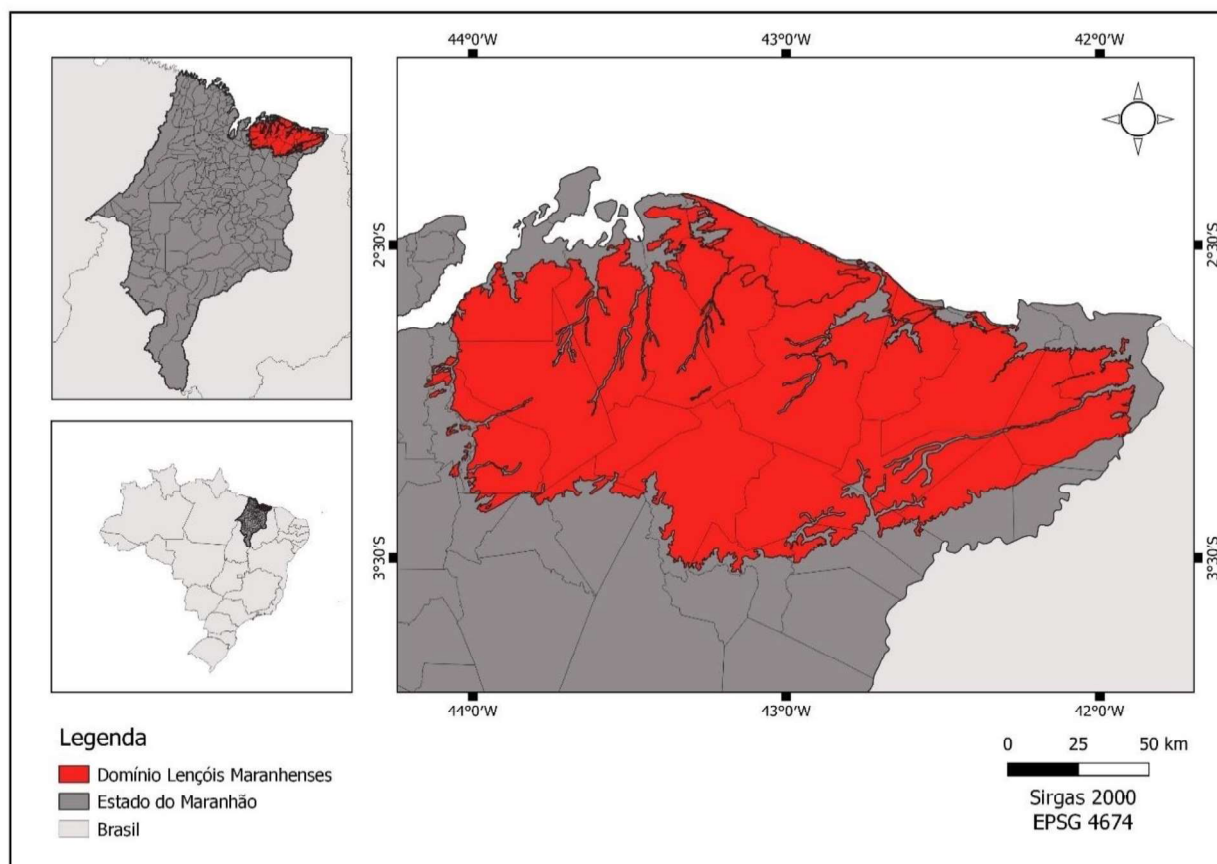
Figura 1 - Dunas fixas (a) e móveis (b) presentes nos Lençóis Maranhenses.



Fonte: Silva (2022).

A unidade geomorfológica Lençóis Maranhenses abrange a porção centro-leste da Planície Costeira do Maranhão (Figura 2), e posiciona-se entre as baías de São Luís e do Tubarão, a oeste; o Delta do Parnaíba, a leste. Também está localizada entre a linha de costa e a planície fluvial do rio Munim e os Tabuleiros Costeiros da região de Chapadinha, sustentado em grande parte por rochas sedimentares do Grupo Barreiras. Este domínio abrange diversificado conjunto de padrões de relevo deposicionais de origem eólica, representa a mais extensa área de sedimentação eólica de idade quaternária no Brasil, e abriga uma grande diversidade de dunas tipo barcana e parabólicas (GONÇALVES et al., 2003; GASTÃO, 2010; GASTÃO; MAIA, 2010; DANTAS et al., 2013).

Figura 1 - Mapa de localização do domínio geomorfológico Lençóis Maranhenses.



Fonte: adaptado de Dantas et al. (2013).

Datações por termoluminescência indicam diferentes idades referentes ao Holoceno mais antigas para as dunas mais distantes do litoral (até 23.800 anos AP), quanto dunas mais próximas, apresentaram idades holocênicas mais recentes, entre 7.200 e 3.000 anos. Essa diferença entre as idades está relacionada a ocorrência de paleoclimas mais áridos durante o Holoceno, onde houveram grandes atividades eólicas sucessivas, que foram responsáveis pela geração dos campos de dunas nos Lençóis Maranhenses, e que certamente influenciaram nas características químicas, físicas e morfológicas encontradas nos solos que se formaram a partir da deposição destes sedimentos (SANTOS, 2008).

Durante o período úmido, quando o nível freático regional está mais elevado, lagoas sazonais se formam em espaços entre as dunas móveis, cenário que reconhecido nacionalmente por sua beleza potencial ecoturístico. Em menor escala, formam-se também lagoas em áreas mais planas e deprimidas entre as dunas fixas, o que possibilita o aparecimento de campos higrófilos (Figura 3).

Figura 2 - Campo higrófilo formado nos espaços entre as dunas fixas nos Lençóis Maranhenses.



Fonte: Silva (2022).

Há predomínio de solos essencialmente arenosos, muito profundos, com pequena adesão e coesão entre suas partículas, com baixa capacidade de retenção de umidade e de nutrientes, correspondentes a classe dos Neossolos Quartzarênicos (ARAÚJO et al., 1973; JACOMINE et al., 1986). A classe dos Espodossolos vem sendo identificada na região, associada às dunas fixas que apresentam vegetação de restinga, e às áreas higrófilas (SILVA et al., 2020). Além disso, importantes áreas de manguezais também se desenvolvem na região, ao longo dos baixos cursos dos rios Piriá, Preguiças e Novo, associados a Neossolos Flúvicos e a Gleissolos.

## 2.2 Espodossolos: Caracterização e distribuição geográfica

O termo “Podzol”, “Podzols” ou “Podzóis”, no plural, vem do russo, onde “pod” significa sob e “zola”, cinza, ou seja, em referência a algo que se encontra abaixo das cinzas. A palavra faz alusão ao horizonte subsuperficial E, que nesses solos é esbranquiçado ou acinzentado, e se origina devido à ação de ácidos orgânicos, e remete à coloração cinza e madeira queimada (McKEAGUE et al., 1983; DRIESSEN; DUDAL, 1989).

Este termo foi (e ainda é) amplamente utilizado em diferentes sistemas ou esboços de sistemas de classificação de solos internacionais. Dokuchaev reconheceu solos desta natureza na Rússia, em 1879 (McKEAGUE et al., 1983; DRIESSEN; DUDAL, 1989). Esse nome também consta em classificações posteriores para solos do território dos Estados Unidos, até que foi alterado para Spodosol em 1975, com a publicação da primeira edição da Soil Taxonomy. Desde a primeira edição do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos – SiBCS, os solos correlacionados aos Podzóis receberam o nome de Espodossolos, a nível de ordem, e este será mais empregado daqui para frente.

Em razão da sua maior ocorrência em áreas de clima boreais e temperados (DECONICK, 1980; MCKEAGUE et al., 1983; LUNDSTROM et al., 2000), acreditava-se inicialmente, que os Espodossolos eram solos exclusivos destas condições climáticas, motivo pelo qual a grande maioria das pesquisas foi realizada em solos de clima dessa natureza. Com os trabalhos de reconhecimento e classificação de solos pelo mundo, foram também constatados Espodossolos em diversas condições climáticas (KLINGE, 1965; ANDRIESSE, 1969; RIGHI, 1984; BRAVARD; RIGHI, 1991). Essas pesquisas ampliaram os dados referentes a classe dos Espodossolos e contribuíram para o que já havia sido estudado quanto a sua gênese.

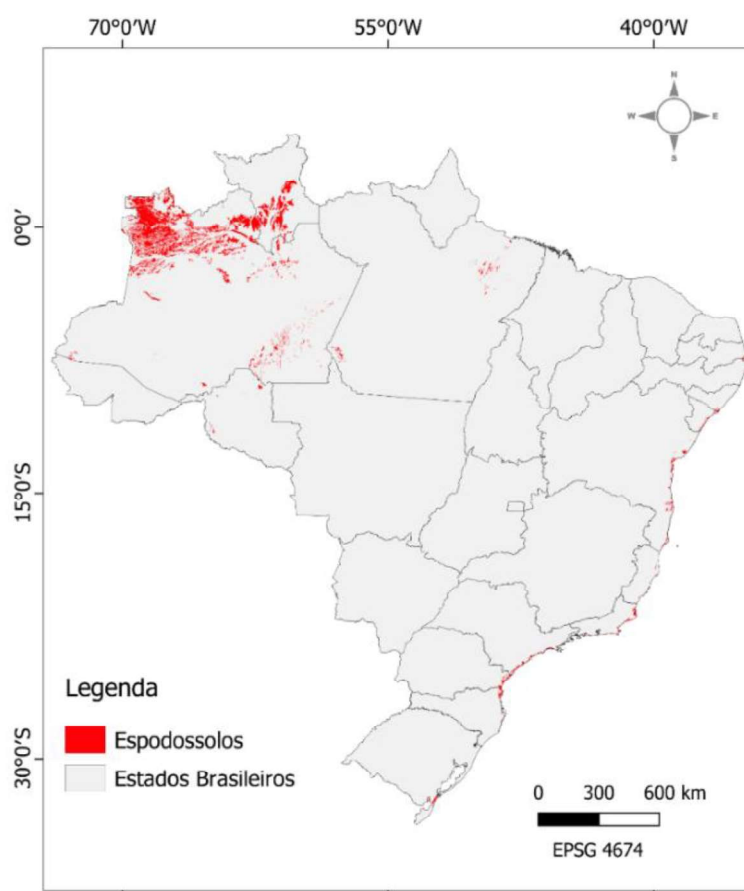
Inicialmente, os trabalhos relacionados a gênese dos Espodossolos no Brasil começaram a ser conduzidos na região amazônica (KLINGE, 1965; RIGHI, 1984), posteriormente, trabalhos foram desenvolvidos em áreas de restinga na costa brasileira (MOURA FILHO, 1998; GOMES et al., 1998; ROSSI, 1999), e, mais recente, trabalhos foram desenvolvidos em Espodossolos associados aos tabuleiros costeiros (MOREAU et al., 2006; OLIVEIRA et al., 2010). Os resultados obtidos nestes trabalhos mostram que os Espodossolo brasileiros apresentam semelhanças quando comparados com aqueles descritos em regiões temperadas e boreais, apesar do processo pedogenético não ocorrer da mesma maneira nos dois ambientes.

Em geral, os Espodossolos se originam a partir de materiais arenosos recentes (Pleistoceno ou Holoceno), com a formação de um horizonte subsuperficial de tonalidade mais escura, chamado de horizonte B espódico (Bh, Bs, Bhs) desenvolvido a partir do processo de podzolização (MARTINEZ et al., 2018; SCHIAVO et al., 2020). Apesar de algumas exceções (MENEZES et al., 2022), maioria dos Espodossolos possuem acidez acentuada, baixa fertilidade natural e textura arenosa, fatores que implicam diretamente no seu aproveitamento agrícola para a maioria das culturas. Geralmente, quando há possibilidade de exploração econômica sustentável desses solos, é com pastagem extensiva ou reflorestamento (DECONICK, 1980; McKEAGUE et al., 1983; MOKMA, 1999; LUNDSTROM et al., 2000).

No Brasil, os Espodossolos, são solos reconhecidos em nível de ordem, sendo considerados solos constituídos de material mineral, que apresentam horizonte B espódico abaixo de um horizonte A, E ou horizonte hístico com menos de 40 cm de espessura. Geralmente, o horizonte diagnóstico para os Espodossolos ocorre dentro de 200 cm de profundidade a partir da superfície do solo, ou então em até 400 cm se a soma dos horizontes A e ou hístico e apresentar espessura maior que 200 cm (SANTOS et al., 2018).

Esses solos compõem, em nível de dominância, menos de 2% do solos do Brasil, o que corresponde a cerca de 142.000 km<sup>2</sup> da área do território nacional e sua ocorrência é relatada em diversos locais do país (Figura 4): de forma expressiva na porção nordeste do estado no Amazonas, na bacia do Rio Negro e no Centro-Sul de Roraima; ao longo da costa leste brasileira, associados à vegetação de restinga; e também em pequenas áreas dos tabuleiros costeiros (FILIZOLA et al., 2001; BARDY et al., 2008; OLIVEIRA, 2007; MONTEs et al., 2011; CARVALHO et al., 2013; SIERRA et al., 2013; SILVA et al., 2013).

Figura 3 - Ocorrência de Espodossolos no Brasil, a nível de dominância.



Fonte: IBGE (2019).

### 2.3 Gênese do horizonte B espódico

O processo de podzolização consiste na translocação de compostos organometálicos de Al e Fe em profundidade, e conseqüente acúmulo em subsuperfície, formando assim o horizonte B espódico – diagnóstico para a ordem dos Espodosolos. Tal processo só ocorre devido a uma combinação de fatores que possibilitam a formação, estabilização e transporte dos compostos organometálicos formados. Assim, define-se como principais fatores favoráveis a gênese do horizonte B espódico um material de origem arenoso e ácido, e condições de umidade favoráveis à lixiviação ou flutuação de lençol freático, independentemente do tipo de vegetação ou regime de temperatura ao qual estejam submetidos (ANDRIESSE, 1969; ANDERSON et al., 1982; MCKEAGUE et al., 1983; OLIVEIRA et al., 1992; RESENDE et al., 1997; CORRÊA et al., 1999).

Hipóteses em relação à formação do horizonte B espódico começaram a ser propostas a partir da observação das concentrações de Fe e Al nesses horizontes, que levantaram discussões em relação aos mecanismos que levavam esses metais a participarem do processo de podzolização. No princípio, era sugerido que ácidos orgânicos simples, como o ácido oxálico, solubilizavam os óxidos de ferro e de alumínio, e isso favorecia sua translocação em profundidade. Outras teorias consideravam que os óxidos de Al e Fe eram precipitados pela ação de ácidos húmicos, e com isso, poderiam se mover para horizontes subsuperficiais. De maneira geral, entedia-se que havia alguma relação entre a mobilização e imobilização dos metais com a matéria orgânica, no entanto, os processos relacionados a estas interações ainda eram incompreendidos até o final da década de 80 (GLINKA, 1923; JONES; WILLCOX, ; WRIGHT; SCHNITZER, 1959; SCHINITZER; SKINNER, 1963; DUCHAUFOR; SOUCHIER, 1978).

De acordo com diversos autores (FARMER et al., 1980; ANDERSON et al., 1982; MCKEAGUE et al., 1983; LUNDSTRÖM et al., 2000; BUURMAN; JONGMANS, 2005; SAUER et al., 2007), duas teorias são mais aceitas para explicar a gênese dos horizontes espódicos: a) moléculas orgânicas formam quelatos com Al e Fe, e assim migram em profundidade; b) o intemperismo de minerais silicatados faz com que Al e Si sejam translocados em formas inorgânicas ou na forma de materiais amorfos, como a imogolita.

A primeira teoria se fundamenta no fato de que cerca de 85 % do alumínio solúvel nos horizontes eluviais são complexados por compostos orgânicos, além disso, a mobilização de complexos organometálicos de Fe e Al já foi comprovada em ensaios de laboratório (WIECHMANN, 1978; LUNDSTRÖM, 1993; JANSEN et al., 2005; SAUER et al., 2007). O

acúmulo e a dinâmica da matéria orgânica também é um fator relevante para a os processos relacionados a formação do B espódico (TAN, 1980).

Quando decomposta em meio ácido e pobre em base, a matéria orgânica resulta em um húmus ácido, composto por ácidos orgânicos mais simples (cítrico, oxálico e acético) e ácidos de estrutura mais complexa (húmicos e fúlvicos). Os ácidos húmicos e fúlvicos colaboram de forma expressiva na fundamentação da primeira teoria, pois de acordo com De Coninck (1980), os radicais  $-\text{COOH}$  e fenol- $\text{OH}$ , além de possuírem forte acidez, também apresentam um forte poder complexante.

A acidez, bem como o poder de complexação/quelatação das substancias húmicas, são fatores fundamentais para que o processo de podzolização aconteça em ambientes tropicais. Estão relacionados aos processos de acidólise e complexólise que acometem os minerais primários e argilominerais nos horizontes superficiais, e viabilizam a formação dos complexos organometálicos através da quelatação do alumínio e do ferro livres em solução, translocando-os em profundidade. O acúmulo de complexos organometálicos em profundidade está relacionado a três características inerentes a estes compostos: tornam-se menos móveis quando saturados de maneira excessiva por cátions metálicos; apresentam maior facilidade de fixação e são mais estáveis em meios ácidos ( $\text{pH} > 5$ ); podem sofrer biodegradação sob condições pedogeoquímicas favoráveis (DUCHAUFOR; SOUCHIER, 1978; DECONINCK, 1980; LUNDSTRÖM et al., 1995).

Assim, tem-se que os complexos organometálicos formados em superfície vão ter fácil movimentação no perfil de solo, e quando carregados em subsuperfície, a diferença de pH faz com que estes se tornem mais estáveis e tenham maior resistência à lixiviação. Complexos organometálicos mais leves podem ser facilmente decompostos por microrganismos, liberando íons metálicos em solução, que vão ser novamente quelatados, desta vez, por complexos organometálicos mais pesados, diminuindo sua relação carbono/metalo, facilitando que atinjam seu ponto isoelétrico e se precipitem. (DE CONNICK, 1980; DUCHAUFOR, 1982; MCKEAGUE et al., 1983; VAN BREMER; BUURMAN, 2002).

Em ambientes tropicais, a deposição dos complexos organometálicos no horizonte B espódico ocorre de acordo com sua condição de drenagem e com o tipo de matéria orgânica presente no processo. Em Espodossolos bem drenados, a lixiviação carrega grande parte da matéria orgânica decomposta nos horizontes superficiais, fazendo com que os horizontes espódicos acumulem apenas uma fina camada escurecida no topo do horizonte B, que geralmente é ondulada, e acompanha a disposição de raízes no perfil de solo, que fornecem

matéria orgânica responsável por tal escurecimento e possibilitam a formação de reentrâncias do horizonte E no horizonte B. Quando mal drenados, matéria orgânica dissolvida na água se movimenta tanto lateralmente quanto verticalmente, o que possibilita a deposição dos complexos organometálicos em profundidade e sua acumulação de maneira mais homogênea, que impede que o material dissolvido seja perdido e promove a precipitação e acumulação de compostos organometálicos de acordo com a movimentação do lençol freático suspenso. (BUURMAN; JONGMANS, 2005; BUURMAN et al., 2007; BUURMAN; VIDAL-TORRADO; MARTINS, 2013; BUURMAN; VIDAL-TORRADO; LOPES, 2013).

A segunda teoria mencionada discorda que a gênese do horizonte B espódico se dá exclusivamente pelo transporte de Al e Fe complexados à matéria orgânica. Tal teoria se baseia na presença de formas inorgânicas de Al, Fe e Si em horizontes espódicos, na forma de imogolita ou minerais semelhantes. Esta teoria propõe que os alumino silicatos não poderiam ser depositados em profundidade por ação de compostos orgânicos, então, provavelmente se neoformaram nos horizontes espódicos a partir do Si iluvial, que se junta a formas de Al liberadas em solução partir da decomposição microbiana (FARMER et al., 1980; ANDERSON et al., 1982; FARMER; FRASER, 1982; CHILDS et al., 1983; WANG et al., 1986).

Tal proposição não se aplica tão bem aos Espodossolos do Brasil, uma vez que, até então, não se encontrou imogolita na fração argila dessa classe de solos (GOMES et al., 2007; OLIVEIRA, 2007; MENDONÇA, 2011; CARVALHO et al., 2013; MENDONÇA et al., 2015). Entretanto, não se descarta a hipótese desse mecanismo ocorrer em segundo plano, porém, de maneira não tão relevante e relacionada a outros minerais de baixa cristalinidade.

### 2.3.1 Critérios definidores para horizonte B espódico pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS), Soil Taxonomy e World Reference Base (WRB).

De acordo com o SiBCS (SANTOS et al., 2018), tem-se por B espódico, horizontes com espessura mínima de 2,5 cm, que apresentam acumulação iluvial de matéria orgânica, associada com complexos de sílica-alumínio ou húmus-alumínio e, associada ou não a ferro. Um horizonte é considerado B espódico quando está localizado abaixo de um horizonte E (álbico ou não), A ou horizonte hístico, e possui cores do solo úmidas de acordo com um dos itens a seguir:

- a) Matiz 5YR ou mais vermelho;
- b) Matiz 7,5YR com valor menor ou igual a 5 e croma menor ou igual a 4;
- c) Matiz 10YR, com valor e croma 3 ou menor;
- d) Cores neutras com valor 3 ou menor (N 3/).

O horizonte espódico também pode ter qualquer outra cor, desde que seja continuamente cimentado por complexos de matéria orgânica e alumínio, com ou sem ferro, e apresente consistência firme ou muito firme quando úmido. Além disso, considera-se também B espódico quando o horizonte apresenta uma das cores do item anterior; ou matiz 7,5YR com valor  $\leq 5$  croma 5 ou 6, ou matiz 10YR com valor  $\leq 5$  e croma  $< 6$ , associados a uma ou mais das seguintes características:

- a) Cimentação de consistência firme ou muito firme, ocasionada por complexação de matéria orgânica e alumínio, com ferro ou não, em mais de 50 % do horizonte;
- b) Grãos de areia com revestimento fendilhado de matéria orgânica e alumínio (com ferro ou não) quando a textura for arenosa ou média.
- c) Nas determinações por oxalato de amônio, a porcentagem de alumínio somada a de ferro, deve atingir valor de 0,50 ou mais, e este valor deve ser o dobro do encontrado para o mesmo somatório no horizonte sobrejacente.

A maioria dos critérios para a definição dos horizontes B espódicos no SiBCS são derivados de IUSS Working Group WRB (2015), Isbell (1996) e da Soil Taxonomy (Estados Unidos, 1999). Na Soil Taxonomy (Estados Unidos, 1999), o horizonte espódico é definido como um horizonte subsuperficial subjacente aos horizontes O, A, Ap ou E. Deve possuir 85 % ou mais de materiais espódicos, e uma espessura de no mínimo 2,5 cm, com domínio de materiais amorfos ativos iluviais, compostos por matéria orgânica e alumínio, com ou sem ferro. Além disso, deve ter um valor de pH em água (1:1) igual ou menor que 5,9 e conteúdo de carbono orgânico maior que 0,6 %.

Para o IUSS Working Group WRB (2015), o horizonte espódico é subsuperficial, composto de substâncias iluviais constituídas de matéria orgânica e alumínio, ou de ferro iluvial. Esses materiais iluviais se caracterizam por uma alta carga dependente de pH, área de

superfície relativamente grande e por uma considerável retenção de água. Como critérios diagnósticos para esse tipo de horizonte, tem-se que o pH em água (1:1) deve ser menor que 5,9 em 85% ou mais do horizonte, 0,5% ou mais de carbono orgânico ou então valor de 0,25 ou mais de densidade ótica do extrato de oxalato em alguma parte do horizonte.

## 2.4 Elementos Terras Raras

Tem-se definido como elementos terras raras (ETRs) 17 elementos, dos quais 15 compõem a classe dos lantanídeos, com número atômico entre 57 e 71, junto ao Escândio e o Ítrio que possuem número atômico menor (21 e 39, respectivamente). Apesar de não fazerem parte da classe dos lantanídeos, o Ítrio e o Escândio são agrupados como ETRs devido as semelhanças que suas propriedades físico-químicas apresentam em relação a esta classe (SMUC et al., 2012; SADEGHI et al., 2013; RAMOS et al., 2016; SILVA et al., 2017).

Por possuírem propriedades parecidas, muitas vezes esses elementos são encontrados em conjunto nos depósitos minerais. O termo “terras raras”, é considerado equivocado, já que os ETRs podem ser encontrados em concentrações semelhantes ao cobre, chumbo e zinco na crosta terrestre, e mesmo aqueles ETRs menos abundantes podem apresentar concentrações superiores a elementos como o estanho, cobalto, prata e mercúrio (SMUC et al., 2012; RAMOS et al., 2016). Tanto Carpender et al. (2015) quanto Charalampides e Vitalis (2015), concordam que o termo “raro” é utilizado apenas para referir a falta de depósitos consideráveis desses elementos, já que não são encontrados na sua forma elementar naturalmente, mas apenas associados a outros elementos ou minerais, tendo sua mineração bem dificultada.

Para Hu et al., (2006), a concentração dos ETRs, no solo, assim como a concentração dos demais elementos, está condicionada a composição do material de origem, o que possibilita uma grande variedade. Fatores como a composição mineralógica, estabilidade dos minerais, grau de intemperismo do material e propriedades dos ETRs determinam a redistribuição desses elementos durante os processos intempéricos (HUANG; GONG, 2001; TYLER, 2004). Os ETRs podem ser removidos do perfil do solo, ou incorporados em materiais secundários após o intemperismo dos minerais primários. Quando incorporados, esses elementos apresentam baixa mobilidade no solo, e por conta dos processos de dissolução, oxirredução, precipitação e complexação envolvidos na pedogênese, sofrem fracionamento e anomalias (LAVEUF; CORNU, 2009; AIDE; AIDE, 2012; VERMEIRE et al., 2016; ALSSALAN; KADHEM, 2021).

As anomalias dos ETRs, junto de seus padrões de distribuição, quando normalizados para o material de origem do solo, podem ser traçadores úteis em reação aos processos de formação dos solos. Neste aspecto, vários autores propõem a utilização de 14 ETRs como marcadores promissores da pedogênese (SAATZ et al., 2015; VERMEIRE et al., 2016; ALSSALAN; KADHEM, 2021). Os ETRs mais eficazes como marcadores da pedogênese foram classificados em função do tamanho de suas massas atômicas, disponibilidade no ambiente e solubilidade, agrupando-se da seguinte forma:

- a) Elementos terras raras leves (ETRL): lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr) e neodímio (Nd);
- b) Elementos terras raras médios (ETRM): samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy) e hólmio (Ho);
- c) Elementos terras raras pesados (ETRP): érbio (Er), túlio (Tm), lutécio (Lu) e itérbio (Yb).

Esses elementos seguem a regra de Oddo-Harkins, ou seja, a variabilidade na estabilização dos núcleos atômicos dos ETRs mencionados, tonam os elementos com números atômicos pares mais estáveis e abundantes, que os elementos vizinhos, com número atômico ímpar, produzindo uma conformação de “zig-zag” quando dispostos em um diagrama de composição-abundância, comum em amostras naturais (BRILHANTE, 2018). Assim como para estudos de avaliação ambiental dos ETRs, quando aplicados a pedogênese, tem-se a necessidade de realizar a normalização das concentrações desses elementos a um padrão de referência, de acordo com a composição do material avaliado (LAVEUF; CORNU, 2009; AIDE; AIDE, 2012; ALSSALAN; KADHEM, 2021).

Alguns trabalhos relativos à distribuição de ETRs em solos tendem a utilizar as concentrações de ETRs na Crosta Continental Superior (CCS), ou mesmo concentrações no próprio material de origem (rochas ou saprólito), quando disponível para coleta (SILVA et al., 2016; AIDE; AIDE, 2012; SILVA et al., 2017; BARROSO, 2021). A normalização é feita com o intuito de eliminar as variações de abundância entre os elementos de números atômicos pares ou ímpares, e de permitir a identificação de qualquer um dos ETRs em relação ao material utilizado como referência (BRILHANTE, 2018).

## 2.5 Princípios de Datação por Luminescência Opticamente Estimulada – LOE e datações para Espodossolos brasileiros.

Os métodos de datação foram desenvolvidos com o intuito de determinar o tempo de formação de uma gama de materiais orgânicos e inorgânicos. No entanto, pode-se considerar que a maioria das metodologias possuem pouca aplicabilidade quando o objetivo é a determinação da idade absoluta de sedimentos (AITKEN, 1998; GOMES, 2020). As metodologias mais efetivas para a datação de sedimentos são as de luminescência, que compõem um conjunto de técnicas que são relacionadas com o decaimento radioativo ambiental. Tais técnicas se baseiam na teoria da interação de radiações ionizantes com a matéria, e a idade é estimada a partir da quantificação das concentrações de defeitos induzidos por radiações ionizantes no material estudado (STOKES, 1999; SALLUM et al., 2007).

Stokes (1999) e Sallun et al. (2007) definem como luminescência a propriedade física que possibilita à emissão de luz por materiais cristalinos em resposta a algum estímulo externo. Quando o estímulo se dá com o aquecimento do material a determinadas temperaturas, tem-se a Termoluminescência (TL), e quando o estímulo é óptico, tem-se a Luminescência Opticamente Estimulada (LOE). Para que as datações por TL ou por LOE sejam realizadas, a metodologia deve atender princípios que assegurem sua confiabilidade e aplicabilidade. De acordo com Aitken (1985; 1998), tais princípios podem ser listados como:

- a) O material submetido às técnicas de datação deve conter algum tipo de cristal iônico;
- b) Determinação do ponto zero, que é a definição do início da idade que será obtida através do material;
- c) O material utilizado para a datação deve ter passado por algum processo que permita a fixação do ponto zero, e deve estar inserido em materiais semelhantes ou diferentes que contenham elementos que emitam radiação alfa, beta e gama, cujo a quantificação é chamada de dose anual ( $D_{an}$ );
- d) As doses de radiação as quais o material a ser submetido a datação recebem das adjacências, desde o ponto zero (definido anteriormente), até o momento da coleta recebem o nome de dose acumulada ( $D_{ac}$ );
- e) A idade é determinada através da divisão dos valores obtidos para  $D_{ac}$  pelos valores obtidos para  $D_{an}$ .

Quando um cristal iônico é submetido a radiação, uma pequena fração de energia é utilizada para produzir defeitos pontuais, que aprisionam elétrons e fazem com que apareçam lacunas no interior da banda cristalina energética. Quando um mineral é submetido a estímulos térmicos ou ópticos, ele libera os elétrons aprisionados, que se recombina com defeitos da rede cristalina, e emitem luminescência. Esses defeitos crescem de maneira proporcional em função da dose radioativa incidida e ao tempo de radiação. Vale lembrar que dentre a assembleia mineralógica dos sedimentos, os minerais mais utilizados para a datações por luminescência são o quartzo e o feldspato (AITKEN, 1985; SALLUN et al., 2007; AQUINO, 2013).

A técnica de LOE foi estabelecida como um dos métodos mais eficazes no que se diz respeito a datação de depósitos sedimentares quartzosos (CHEN; PAGONIS, 2011). Cunha (2010) menciona que essa técnica é mais vantajosa devido a rapidez que o sinal de LOE é zerado quando exposto a luz, quando comparado ao sinal emitido por TL. Além disso, mesmo quando submetido a estímulo térmico (luz solar) por várias horas, o sinal de TL não é zerado completamente, gerando uma espécie de sinal residual (CARMO, 2020). Para a datação de sedimentos arenosos, a técnica LOE é a mais recomendada, já que a técnica é mais eficaz em zerar o sinal de luminescência, o que acrescenta uma seguridade maior na determinação da idade desses materiais, que devido ao processo de deposição, são expostos a luz solar em curtos períodos (NEVES, 2012).

Alguns trabalhos foram executados com o intuito caracterizar a idade de depósitos sedimentares em diferentes ambientes no Brasil (POUPEAU, 1984; CARNEIRO FILHO et al., 2003; BARRETO et al., 2004; SANTOS, 2008; TATUMI et al., 2008; AQUINO, 2013), focados principalmente nas zonas costeiras do país ou nos depósitos sedimentares da bacia amazônica. Considerando que os Espodossolos brasileiros se desenvolvem a partir de sedimentos arenosos, a LOE é uma ferramenta importante quanto a inferência da idade destes solos, como visto para essa classe de solo no litoral paulista (COELHO, 2008), capixaba (BUSO JUNIOR, 2015), na bacia amazônica (CRUZ, 2019) e nas restingas dos Lençóis Maranhenses (SILVA et al., 2020) (Anexo 1).

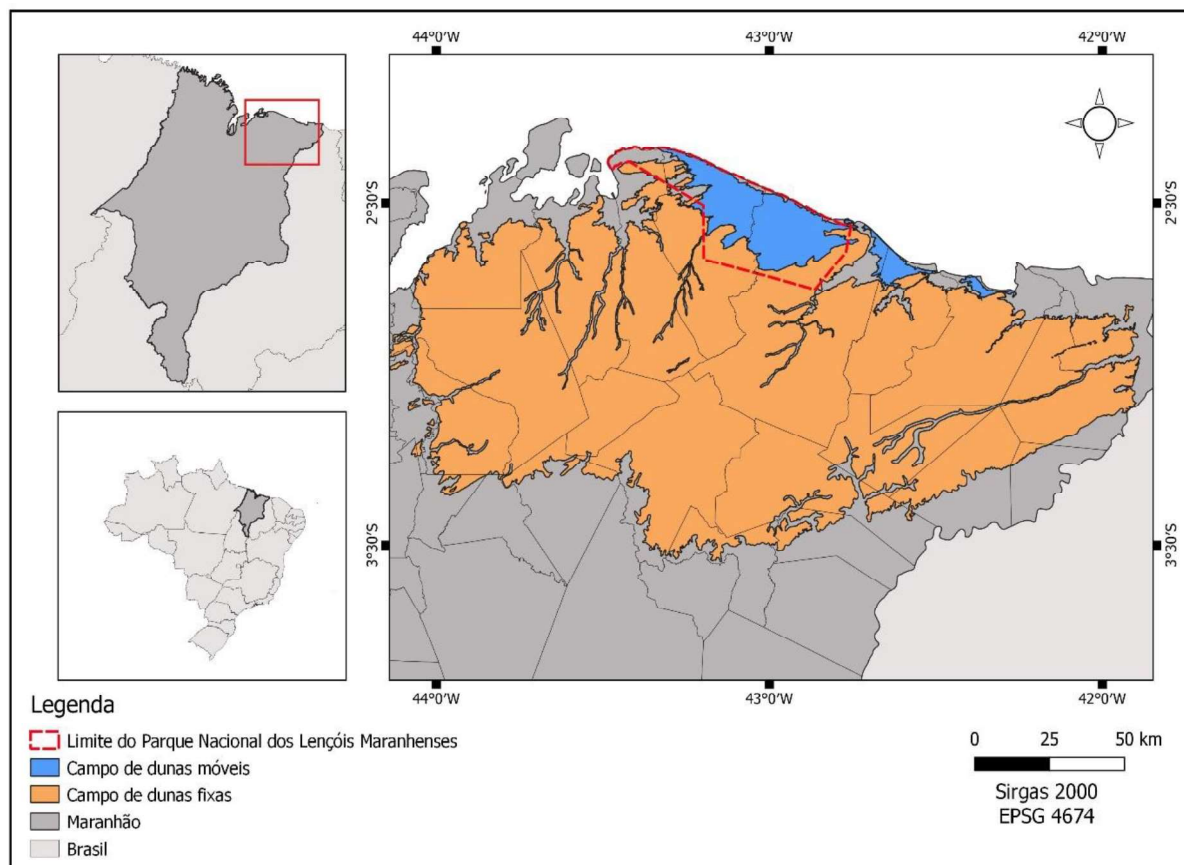
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Caracterização da área de estudo

##### 3.1.1 Localização

Os Lençóis Maranhenses localizam-se na porção centro-leste da Planície Costeira Maranhense. Tem como limites ao norte, o Oceano Atlântico, ao sul, os tabuleiros dissecados da Formação Barreiras, a leste, o rio Parnaíba – PI, e a oeste, a baía de São José – MA e o rio Itapecuru (SANTOS, 2008). De acordo com Gonçalves et al. (2003), essa região engloba um agrupamento de padrões de relevo deposicionais de origem eólica, que é considerada a área de sedimentação eólica de idade Quaternária mais extensa no Brasil, que possibilita a existência de uma grande diversidade de dunas (Figura 5), sendo que as principais são do tipo barcanas e parabólicas. Além disso, esses autores relatam que há ocorrência de importantes áreas de mangue nessa região, desenvolvidas ao longo dos baixos cursos dos rios Peria, Preguiças e Negro.

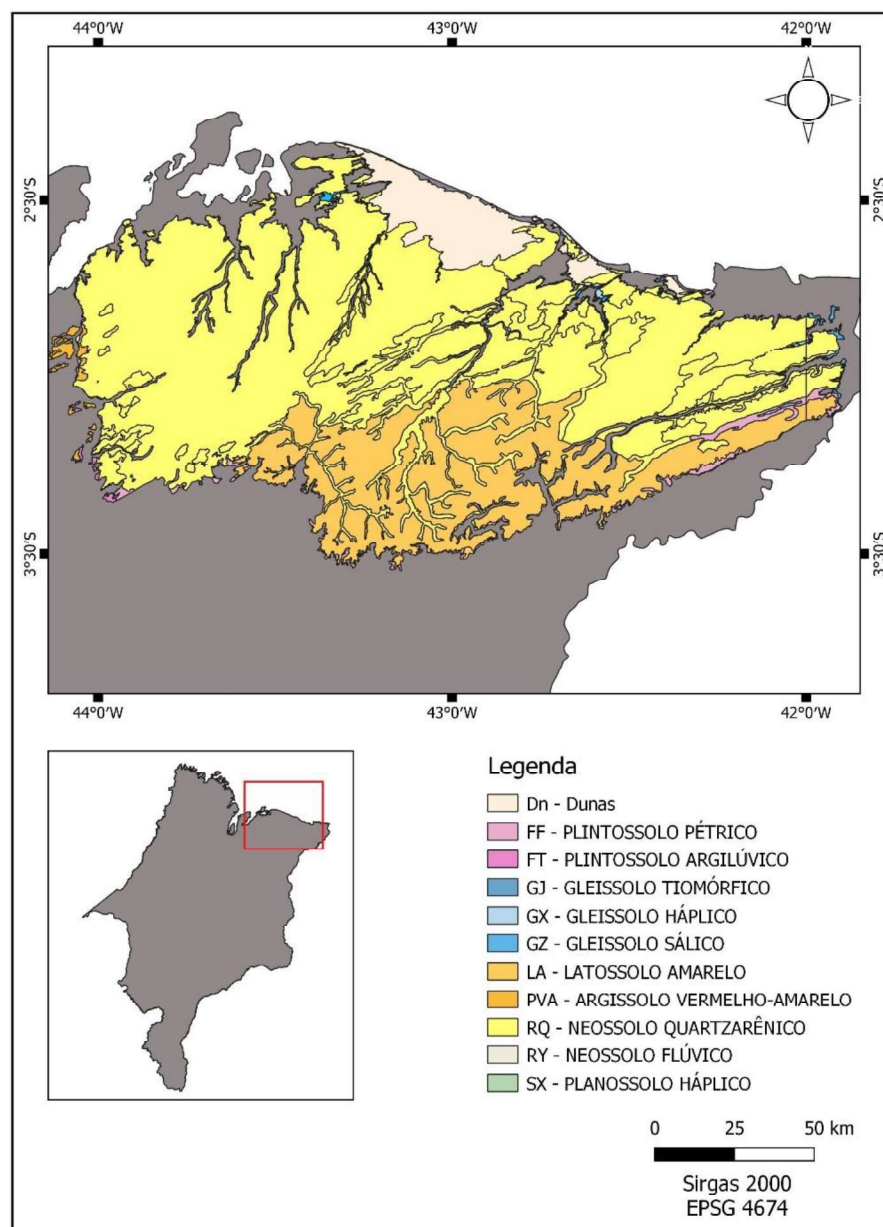
Figura 4 - Campo de dunas fixas e móveis que compõem a área dos Lençóis Maranhenses.



Fonte: Souza e Klein (2012).

As dunas fixas se desenvolvem em campos extensos localizados na retaguarda do Parque Nacional dos Lençóis Maranhenses, estão estabelecidas sobre planícies quaternárias ou transpondo os tabuleiros costeiros, e podem ser revestidas com vegetação pioneira de restinga ou de campo-cerrado. Os campos de dunas fixas que se estendem em meio aos tabuleiros do Grupo Barreiras, adentrando a uma considerável porção da região. Por conta do material e origem, tem-se nessas áreas terrenos arenosos e bem selecionados, e com isso, cobertura pedológica da área é dominada por Neossolos Quartzarênicos, mas também há presença de Argissolos Vermelho-Amarelos e Espodosolos (Figura 6) (DANTAS et al., 2013; SILVA et al., 2020).

Figura 5 - Mapa simplificado de solos da região dos Lençóis Maranhenses.



Fonte: IBGE (2019).

### 3.1.2 Clima e vegetação

Pela classificação de Köppen-Geiger, o clima da região é determinado como Aw' – tropical. A precipitação média da área fica entre 1800 e 2000 mm, com chuvas que se concentram entre os meses de janeiro a julho, onde há um período de estiagem que compreende os meses de agosto a dezembro. A área abrange uma porção mais ao norte do estado do Maranhão, está sob a convergência de ventos alísios de sul a sudeste, com temperatura média anual entorno de 27°C (MENEZES, 2020).

A região apresenta predomínio de vegetação pioneira de influência marinha – as restingas, que variam entre comunidades herbáceas, esclerófitas arbóreas/arbustivas e higrófilas. Restingas herbáceas desenvolvem-se nas encostas de dunas fixas, áreas de várzeas e margens de lagos, enquanto as restingas arbustivas dominam os platôs das dunas fixas. Matas de restinga arbórea podem ser em vales que rodeiam as redes de drenagem local, e comunidades higrófilas aparecem nas partes mais deprimidas do relevo, entre as dunas fixas, onde lagoas temporárias se formam em decorrência da rigorosidade do período chuvoso (AMARAL, 2018; AMARAL et al., 2019).

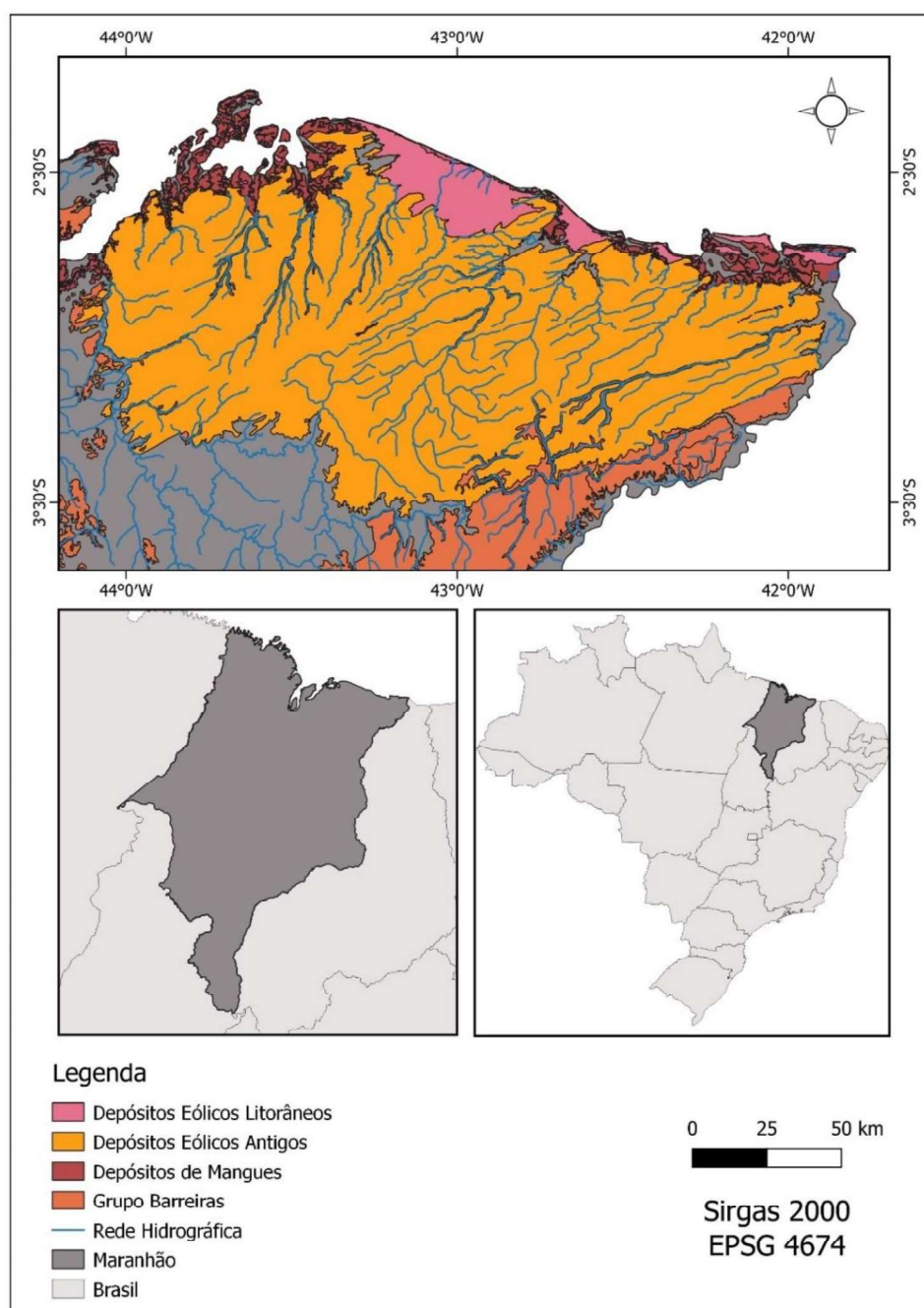
### 3.1.3 Geologia e geomorfologia

O embasamento cristalino da área em questão é composto por gnaisses, granitos e quartzo-micaxistos de idade Pré-Cambriana. Sobrepostos a essas rochas, tem-se o pacote sedimentar clástico (Cretáceo), composto de sedimentos clásticos e carbonatos de idade albonomanianos (100 milhões de anos), que representam o início de sedimentação marinha na região. Provenientes do Mioceno – recente, tem-se carbonatos de alta energia, que são recobertos por clásticos plio-pleistocênicos da Formação Barreiras (ARANHA et al., 1990; ZALAN et al., 2004; TROSDTORF JUNIOR et al., 2007).

A cobertura cenozoica da área é composta por sedimentos Tércio – Quaternários de origem marinha, fluviomarinha e eólica (mais expressiva). Tais sedimentos se assentaram de maneira discordante sobre o espesso pacote de rochas formado no Cretáceo ao Terciário. A camada de sedimentos quaternários, representada pelos campos de dunas fixas e móveis, recobre toda a área estudada, e possui variação de 15 a 50 m de espessura, impedindo que sejam observados afloramentos significativos do Grupo Barreiras (PAMPLONA, 1969).

As dunas fixas, que se desenvolvem em campos extensos na retaguarda do Parque Nacional dos Lençóis Maranhenses (PNLM) sobre o Grupo Barreiras, refletem em padrões de relevo de origem deposicional eólica, que se entalham através de vales direcionados ao litoral. O campo de dunas fixas pode alcançar até 120 quilômetros interior adentro, abrangendo o território de municípios como Urbano Santos e Santana do Maranhão, e é considerado, junto com as dunas fixas, a maior área de sedimentação eólica de origem quaternária do Brasil (RADAM, 1973; GONÇALVES et al., 2003; DANTAS et al., 2013).

Figura 6 - Mapa geológico simplificado da região Lençóis Maranhenses.



Fonte: Souza e Klein (2012).

### 3.2 Seleção dos perfis e coleta de amostras

Após percorrer um trecho expressivo da área de restinga (Figura 8) nos municípios de Morros, Axixá, Cachoeira Grande, Icatu e Humberto de Campos, foram selecionados seis pontos representativos para os Espodosolos da região (Figura 9). Cinco desses pontos foram selecionados após tradagens, feitas com o intuito de identificar o horizonte espódico antes das trincheiras serem alocadas, e dois foram selecionados pela identificação dos horizontes espódicos em cortes de estradas expostos. Um perfil coletado e descrito na mesma região, em uma expedição anterior, foi cedido pela prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Marlen Barros (UEMA) para compor o trabalho, totalizando sete perfis (Tabela 1).

Tabela 1 - Classificação dos solos estudados.

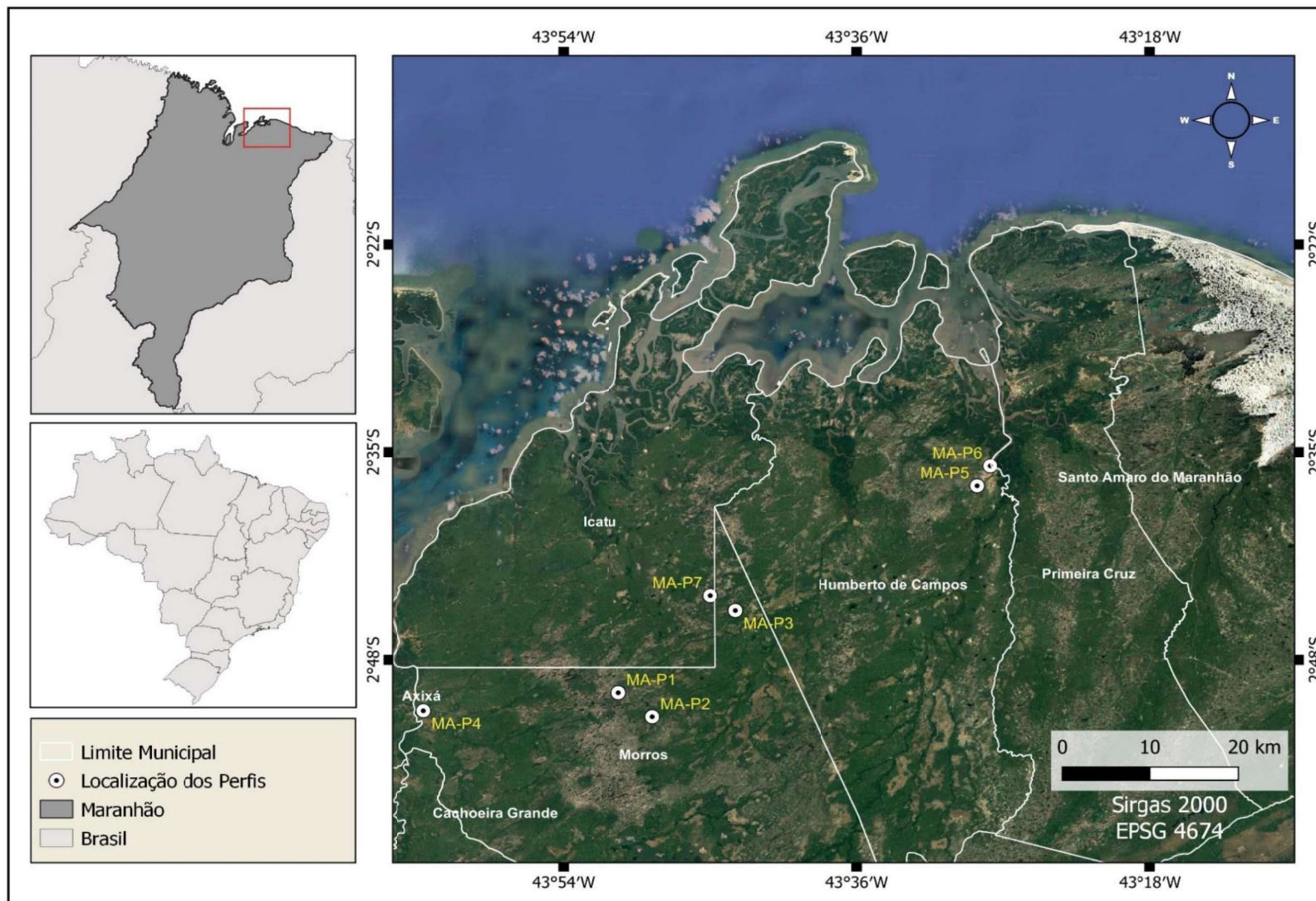
<b>Perfil</b>	<b>Classificação</b>
<b>P1</b>	ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Hidromórfico arênico
<b>P2</b>	ESPODOSSOLO FERRI-HUMILÚVICO Órtico arênico
<b>P3</b>	ESPODOSSOLO FERRILÚVICO Órtico dúrico
<b>P4</b>	ESPODOSSOLO FERRILÚVICO Órtico espessarênico
<b>P5</b>	ESPODOSSOLO FERRILÚVICO
<b>P6</b>	ESPODOSSOLO FERRI-HUMILÚVICO
<b>P7</b>	ESPODOSSOLO FERRILÚVICO Hidromórfico arênico

Figura 7 - Estrada arenosa em restinga em um dos trajetos percorridos por ocasião da seleção e coleta dos solos.



Fonte: Silva (2022).

Figura 8 - Localização dos perfis de Espodosolos coletados na região dos Lençóis Maranhenses.



### **3.3 Caracterização morfológica**

Em campo, foram realizadas as descrições morfológicas dos perfis e coleta de amostras de cada horizonte, conforme Santos et al. (2015). Devido à espessura dos perfis e dificuldade de coleta dos horizontes A e E por conta de processos erosivos, em dois dos sete pontos coletados (P5 e P6) só foi possível a amostragem do horizonte B espódico. As amostras deformadas foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira com malha de 2 mm para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA), que foi submetida a análises químicas, físicas e mineralógicas. As amostras de datação foram coletadas apenas em horizontes estratégicos, para isso, utilizou-se tubos de PVC com 30 cm, que foram inseridos no horizonte desejado e retirados sem que houvesse incidência de luz no material coletado.

### **3.4 Caracterização física**

#### **3.4.1 Análise granulométrica**

A TFSA foi pesada (10 g) e transferida para garrafas adaptadas a um agitador do tipo Wagner, junto com 50 ml de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> e 150 ml de água deionizada, e colocadas para dispersar por 16 horas a 50 rpm. A fração areia foi separada em peneira de malha 0,053 mm e, posteriormente, fracionada em areia fina e areia grossa. A suspensão de argila + silte foi passada para proveta de 500 ml, completando-se o volume com água, para que a sedimentação fosse realizada a partir da Lei de Stokes. A fração argila foi obtida pelo método da pipeta e silte por diferença (EMBRAPA, 2017).

### **3.5 Caracterizações químicas**

#### **3.5.1 Análises químicas de rotina**

Foram feitas determinações de pH em água (H<sub>2</sub>O) e em KCl 1 mol L<sup>-1</sup> numa relação solo:solução de 1:2,5, com o uso de um potenciômetro. Fósforo disponível, sódio e potássio trocáveis foram extraídos com a solução Mehlich-1 (HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 mol L<sup>-1</sup>) na proporção solo:solução de 10:1. O Fósforo foi determinado com espectrofotometria, sódio e potássio foram determinados por fotometria de emissão de chama. Cálcio e magnésio foram extraídos com KCl 1 mol L<sup>-1</sup> numa relação 1:10, e determinados por espectroscopia de absorção atômica, e o alumínio trocável foi determinado por titulação com NaOH 0,025 mol L<sup>-1</sup>.

A acidez potencial (H+Al) foi extraída com solução de acetato de cálcio  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  com pH ajustado a 7,0, numa relação 1:10, e determinada por titulação com solução padronizada de NaOH  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ . Determinou-se também fósforo remanescente (Prem) após contato da TFSA com uma solução de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CaCl}_2$  contendo  $60 \text{ mg L}^{-1}$  de P por 16 h, sendo o P determinado por meio de espectrofotometria. Além disso, realizou-se a determinação de carbono orgânico total (COT) por via úmida, pelo método Walkley-Black, que consiste na oxidação do carbono orgânico pelo dicromato de potássio (EMBRAPA, 2017).

### 3.5.2 Digestão com ácido sulfúrico

A TFSA foi triturada num almofariz e passada em peneira de malha 0,5 mm, e depois colocada em digestão com  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $9 \text{ mol L}^{-1}$ , numa proporção 1:20. Após a fervura e resfriamento, foi adicionado 50 mL de água deionizada e procedeu-se a filtragem, sendo o resíduo submetido a digestão básica através de solução de NaOH  $7,5 \text{ mol L}^{-1}$ . No extrato ácido foram determinados os teores de Fe, Al, Mn e Ti, e no extrato básico os teores de Si, ambos por espectroscopia de absorção atômica (EMBRAPA, 2017).

### 3.5.3 Extração de ferro e alumínio por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio, oxalato de amônio e pirofosfato de sódio.

A TFSA foi triturada e passada em peneira de 0,15 mm para os três métodos: Para o primeiro, utilizou-se solução de citrato de sódio  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  + bicarbonato de sódio  $1 \text{ mol L}^{-1}$  (relação solo:solução de 1:20), em banho maria a  $75^\circ\text{C}$  por 15 min, onde foi adicionado 1g de ditionito de sódio no início e depois de 5 min. Depois deste procedimento, as amostras foram centrifugadas a 2.500 rpm por 15 minutos (MEHRA; JACKSON, 1960).

No segundo método, a extração foi feita a partir de solução de oxalato ácido de amônio  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  a pH 3,0 numa proporção 1:40. As amostras foram agitadas por 4 horas na ausência de luz a 50 rpm e centrifugadas a 2.500 rpm por 15 minutos (SCHWERTMANN, 1973; McKEAGUE; DAY, 1966). Na terceira extração, o contato solo:solução (1:100) foi realizado com solução de pirofosfato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a pH 10,0 e agitação a 50 rpm por 16 horas, depois a suspensão foi centrifugada a 2.500 rpm por 15 min (WANG, 1978; SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989; EMBRAPA, 2017). Os teores de Fe e Al foram

determinados por espectroscopia de absorção atômica, assim como o Si foi determinado no extrato de oxalato de amônio.

#### 3.5.4 Densidade ótica do extrato do oxalato de amônio (DOEO)

A densidade ótica do extrato de oxalato de amônio foi obtida medindo-se a absorbância, por meio de espectrofotometria. Utilizou-se uma cubeta transversal de 1 cm<sup>3</sup>, a qual foi incidida luz com comprimento de onda de 430 nm (USDA, 1996).

#### 3.5.5 Elementos Terras Raras

A quantificação dos elementos terras raras foi realizada no Laboratório SGS – GEOSOL, localizado na cidade de Vespasiano – MG, que possui gestão de qualidade e gestão ambiental certificados nas resoluções ISO9001:2015 e ISO1401:2015, e acreditação segundo a ISO/IEC 17025:2017. Foram selecionados horizontes superficiais, transicionais e espódicos, e 21 amostras com aproximadamente 100 g cada foram enviadas. As amostras foram pulverizadas, para que as determinações fossem feitas partir da fusão com metaborato de lítio e as leituras realizadas em um espectrômetro de massa acoplada indutivo – ICP – MS. Foram realizadas quantificações para os seguintes elementos terras raras: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), lutécio (Lu) e itérbio (Yb).

### 3.6 Caracterização mineralógica

A obtenção de material para confecção das lâminas foi feita a partir da separação de frações da TFSA (EMBRAPA, 2017), em quatro baterias por amostra. Com as argilas, foram montadas lâminas orientadas, sem nenhuma remoção de óxidos ou saturação. As frações areia e silte foram analisadas a partir de lâminas escavadas montadas com pó não orientado, obtido a partir da maceração das referidas frações. As leituras foram realizadas através de um difratômetro de raios-X Panalytical X'Pert Pro PW 3040/60, equipado com 1800W, tubo de cobalto (CoK $\alpha$ ) de 60 kV e um detector X'Celerator, e a identificação dos minerais foi feita com base no espaçamento interplanar dos picos de difração, utilizando o software RaioX v. 1.2 (UFV) para a interpretação.

### 3.7 Datação por Luminescência Opticamente Estimada – LOE

As amostras retiradas com os tubos de PVC foram protegidas de possíveis exposições a radiação solar, e encaminhadas para o Laboratório de Datação e Dosimetria – LDD da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP). As medidas de LOE foram realizadas utilizando um leitor automático TL/OSL, modelo Risø TL/OSL-DA-20, com excitação de luz azul (470 nm), a 120°C e detecção na região UV usando filtro óptico U-340. Os demais procedimentos para a determinação da idade foram realizados segundo o proposto por Prescott e Stephan (1982), Adamiec e Aitken (1998), Wintle e Murray (2006), Galbraith e Roberts (2012) e Peng et al. (2013).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Características morfológicas

Os solos estudados apresentaram características morfológicas bastante diferenciadas (Tabela 2). A espessura do *solum* variou de 95 cm (P1) a 200 cm (P4), estando os de maior espessura sob melhores condições de drenagem, localizando-se nas porções mais elevadas do relevo (P2, P3, P4, P5). No P6, coletado em um barranco as margens rio Piriá, no município de Humberto Campos teve o horizonte B espódico superior iniciando-se a cerca de 3 m, seguido de horizontes espódicos aparentemente descontínuos (cor e linha de pedras) até cerca de 8 m no nível de água do referido rio no momento da coleta. A dureza à penetração do martelo pedológico e ao tubo de PVC para coleta de amostras visando a análise de datação nos horizontes Bs1 e Bh, do P6, indicam a presença de um *ortstein* (Figura 10).

Figura 9 - Fragmentos de *ortstein* do horizonte B espódico do P6 às margens do rio Piriá, município de Humberto de Campos (MA).



Fonte: Silva (2022)

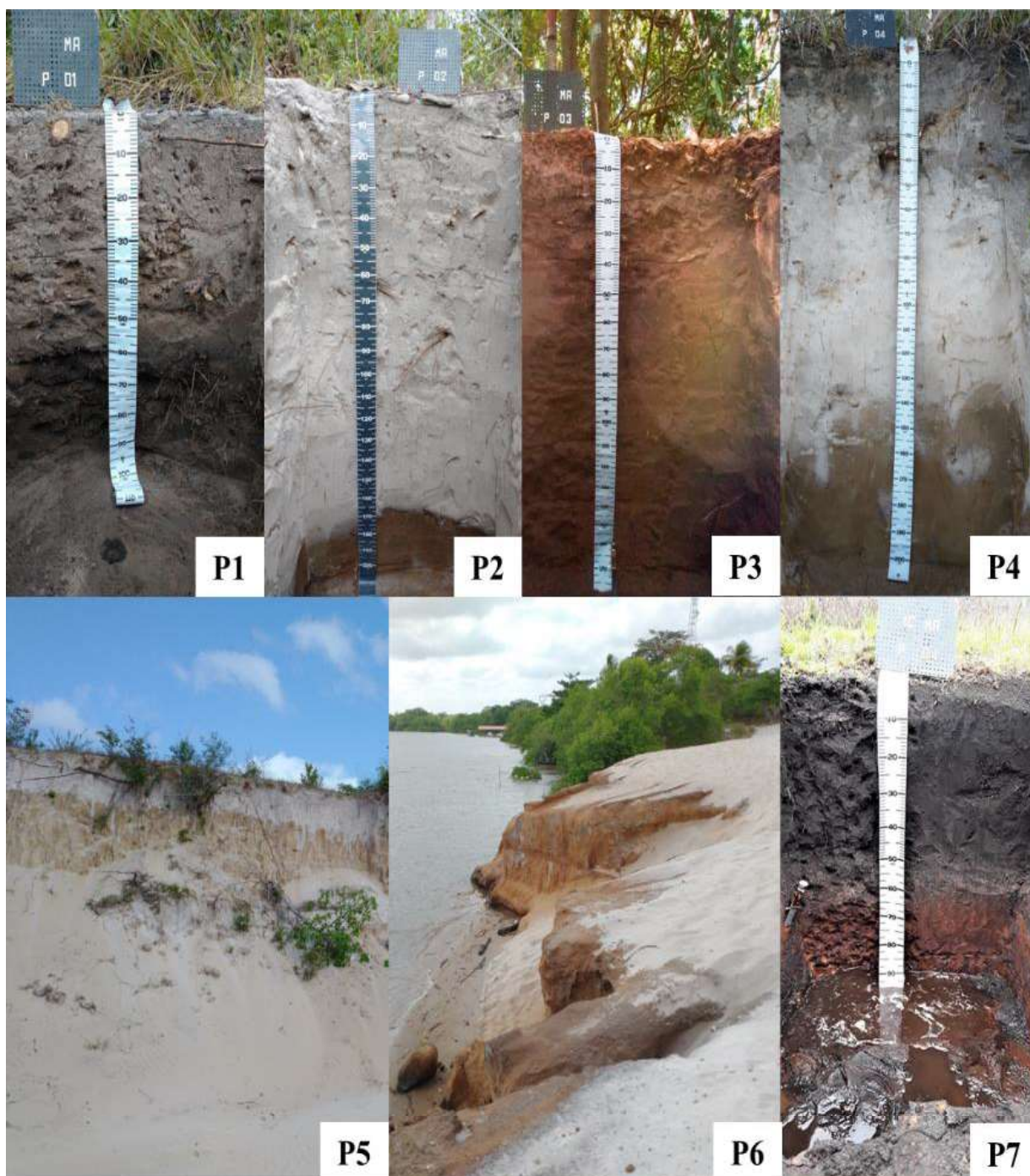
Tabela 2 - Características morfológicas dos perfis estudados.

Horizontes	Prof. (cm)	Estrutura <sup>1</sup>	Consistência <sup>2</sup>			Cor (Munsell)	
			Seca	Úmida	Molhada	Seca	Úmida
<b>PERFIL 1 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Hidromórfico arênico</b>							
A	0 – 05	gs	st	st	np/ng	10YR 5.5/1	10YR 3.5/2
AE	05 – 32	gs	st	st	np/ng	10YR 5/2	10YR 3/2
Bs1	32 – 45	gs	st	mfr	np/ng	10YR 5/4	10YR 3/3
Bs2	45 – 58	gs	st	mfr	np/ng	10YR 4/4	10YR 3/2.5
Bh1	58 – 68	fr pq bs/gs	ld	fm	np/ng	10YR 3/3	10YR 2/1
Bh2	68 – 80	gs	st	mfr	np/ng	10YR 3/4	10YR 2/2
Bh3	80 – 95+	gs	st	mfr	np/ng	10YR 3/4	10YR 3/2.5
<b>PERFIL 2 – ESPODOSSOLO FERRI-HUMILÚVICO Órtico arênico</b>							
A1	0 – 11	gs	st	st	np/ng	10YR 6/1	10YR 2/2
A2	11 – 28	gs	st	st	np/ng	10YR 6/1	10YR 2.5/2
AE	28 – 44	gs	st	st	np/ng	10YR 6/2	10 YR 3/2
E1	44 – 71	gs	st	st	np/ng	7.5YR 6/1	10YR 4/2
E2	71 – 116	gs	st	st	np/ng	7.5YR 6/1	10YR 6/2
E3	116 – 171	gs	st	st	np/ng	7.5YR 7/1	10YR 6/2
Bhs1	171 – 183	fr pq ba; me ba; gs	mc	mf	np/ng	5YR 3/3	5YR 3/2.5
Bhs2	183 – 195+	gs	st	st	np/ng	7.5 YR 4/3.5	7.5YR 3.5/3
<b>PERFIL 3 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO Órtico dúrico</b>							
O	10 – 0	gs	st	st	np/ng	7.5YR 4/4	10YR 3/3
A1	0 – 12	gs	st	st	np/ng	7.5YR 5/2	7.5YR 3/2
A2	12 – 31	gs	st	st	np/ng	7.5YR 5/2.5	7.5YR 2.5/2
A3	31 – 55	gs	st	st	np/ng	7.5YR 6/4	7.5YR 3/2
A4	55 – 74	gs	st	st	np/ng	7.5YR 6/4	7.5YR 3/3
Bs1	74 – 99	gs	st	st	np/ng	7.5YR 5/3	7.5YR 4/4
Bs2	99 – 127	gs	st	st	np/ng	7.5YR 5/3	7.5YR 4/3
Bs3	127 – 167	gs	st	st	np/ng	7.5YR 5/4	7.5YR 4/4
Bsm	167+	ft mc	ed	ef	np/lp	7.5YR 5/6	7.5YR 5/8
<b>PERFIL 4 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO Órtico espessarênico</b>							
A1	0 – 07	gs	st	st	np/ng	10YR 6/1	10YR 4/1
A2	07 – 16	gs	st	st	np/ng	10YR 6/2	10YR 5/1
E	16 – 140 (130 – 170)	gs	st	st	np/ng	10YR 7/2	10YR 7/3
Bs1	140 – 166	gs	st	st	np/ng	10YR 6/6	10YR 5/4
Bs2	166 – 200+	gs	st	st	np/ng	10YR 6/6	10YR 5/5
<b>PERFIL 5 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO</b>							
Bs	–	gs	st	st	np/ng	10YR 6/3	10YR 6/6
<b>PERFIL 6 – ESPODOSSOLO FERRI-HUMILÚVICO</b>							
Bhs	–	gs	st	st	np/ng	2.5YR 6/3	2.5YR 3/1
Bs1	–	gs	st	st	np/ng	10YR 4/6	10YR 3/6
Bs2	–	gs	st	st	np/ng	7.5YR 5/6	7.5YR 4/4
Bh	–	gs	st	st	np/ng	7.5YR 4/6	7.5YR 3/4
<b>PERFIL 7 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO Hidromórfico arênico</b>							
A1	0 – 09	fc pq/me gn	st	fr	np/lp	10YR 2/2	10YR 2/1
A2	09 – 40	fc pq/me gn	st	mfr	np/lp	-	10YR 2/1
AE	40 – 52	fc pq/me gn; gs	st	mfr	np/ng	-	10YR 2/1
E	52 – 66	gs; fc pq/me bs	st	mfr	np/ng	-	10 YR 3/2
Bs	66 – 93+	gs; fc pq/me bs	st	fi	np/ng	7,5YR 4/4	7,5YR 3/3

<sup>1</sup>Estrutura: Grau de desenvolvimento: fr = fraca, md = moderada, ft = forte. Tamanho: mp = muito pequena, p = pequena, m = média, g = grande, mg = muito grande. Tipo: gs = grãos simples, gr = granular, bs = blocos subangulares, lm = laminar, mc = maciça..

<sup>2</sup>Consistência: Seco: st = solta, mc = macia, ld = ligeiramente dura, dr = dura, md = muito dura, ed = extremamente dura, nód. = nódulos. Úmido: st = solta, mfr = muito friável, fr = friável, f = firme, mf = muito firme, ef = extremamente firme. Molhado: n pl = não plástico, lg pl = ligeiramente plástico, pl = plástico; n pg = não pegajoso, lg pg = ligeiramente pegajoso, pg = pegajoso.

Figura 10 - Fotos ilustrativas dos perfis estudados.



Fonte: Silva (2022)

- P1 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Hidromórfico arênico;  
 P2 – ESPODOSSOLO FERRI-HUMILÚVICO Órtico arênico;  
 P3 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO Órtico dúrico;  
 P4 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO Órtico esessarênico;  
 P5 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO;  
 P6 – ESPODOSSOLO FERRI-HUMILÚVICO;  
 P7 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO Hidromórfico arênico.

A estrutura dos horizontes A e E, quando presente, e mesmo de quase todos os horizontes espódicos foi do tipo grão simples, fato condizente com a predominância da textura arenosa nos perfis. Além de estrutura de grão simples, os horizontes Bh1 (P1), Bhs1 (P2) e o Bs (P7) apresentaram estrutura em blocos subangulares e angulares, pequena e média, e de fraco grau de desenvolvimento. Nestes três horizontes, o incipiente desenvolvimento de estrutura está relacionado à presença de complexos organometálicos iniciar uma agregação, conforme também constatado por Gomes et al. (2007b); Oliveira et al. (2010), para Espodosolos do sul da Bahia e norte do Espírito Santo.

A consistência (seca e úmida) da maioria dos horizontes foi solta para praticamente todos os solos. As exceções observadas para consistência seca e úmida estão nos horizontes espódicos do P1, P2 e P7, e ocorrem em função da cimentação ou acúmulo de matéria orgânica e de complexos organometálicos nos horizontes espódicos. Em razão dos baixos teores de argila nenhum dos horizontes B espódicos apresentaram plasticidade ou pegajosidade.

Os horizontes superficiais (A e E) apresentaram cores variando entre cinzento, cinzento escuro, bruno e bruno escuro, conferidas pela matéria orgânica em superfície. Os horizontes E possuem coloração cinzenta-clara, caracterizando-os como E alábico. Os horizontes espódicos apresentaram uma diferença de cor expressiva entre os perfis, variando entre cinza escuro, bruno amarelado, bruno-amarelado escuro e bruno escuro, relacionadas ao acúmulo de matéria orgânica ligada a Al e Fe. A densidade ótica do extrato de oxalato de amônio, também confirma esta afirmativa

## **4.2 Características físicas e químicas**

Os horizontes dos solos estudados apresentaram textura arenosa (Tabela 3). Estes resultados refletem a granulometria do material de origem dos solos (sedimentos eólicos arenosos), e encontram-se condizentes com aqueles obtidos em diversos trabalhos com Espodosolos no Brasil (GOMES, 2005; OLIVEIRA, 2007; COELHO et al., 2010; MARTINEZ, 2015). De acordo com a análise granulométrica (Tabela 3), constatou-se maior proporção de areia grossa em relação a areia fina nos horizontes A e E dos solos estudados, enquanto nos horizontes B espódicos essa proporção foi mais equilibrada. Em relação a argila, todos os horizontes apresentaram baixas concentrações de argila (<15%), no entanto, observou-se uma tendência de aumento nos valores encontrados para argila nos horizontes espódicos em relação aos horizontes superficiais (Tabela 3).

Tabela 3 – Análise granulométrica dos solos estudados

Horizonte	Areia Fina	Areia Grossa	Silte	Argila	Classe Textural
-----g kg <sup>-1</sup> -----					
<b>PERFIL 1 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Hidromórfico arênico</b>					
A	347	599	17	36	Areia
A/E	583	373	31	13	Areia
Bs1	468	489	21	21	Areia
Bs2	598	354	20	28	Areia
Bh1	615	296	30	59	Areia
Bh2	584	341	22	52	Areia
Bh3	530	414	8	48	Areia
<b>PERFIL 2 – ESPODOSSOLO FERRI-HUMILÚVICO Órtico arênico</b>					
A1	221	752	6	22	Areia
A2	276	699	12	13	Areia
A/E	318	658	6	18	Areia
E1	268	715	17	1	Areia
E2	296	695	1	9	Areia
E3	294	698	5	3	Areia
Bhs1	420	529	21	30	Areia
Bhs2	214	753	14	19	Areia
<b>PERFIL 3 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO Órtico dúrico</b>					
O	338	505	60	97	Areia Franca
A1	355	594	15	37	Areia
A2	413	540	6	42	Areia
A3	461	480	15	44	Areia
A4	383	546	32	40	Areia
Bs1	483	443	17	57	Areia
Bs2	487	430	27	56	Areia
Bs3	366	577	15	42	Areia
Bsm	465	347	64	124	Areia Franca
<b>PERFIL 4 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO Órtico espessarênico</b>					
A1	534	429	15	22	Areia
A2	444	522	18	16	Areia
E	479	499	10	12	Areia
Bs1	491	476	14	20	Areia
Bs2	485	473	10	31	Areia
<b>PERFIL 5 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO</b>					
Bs	818	151	10	21	Areia
<b>PERFIL 6 – ESPODOSSOLO FERRI-HUMILÚVICO</b>					
Bhs	429	526	1	45	Areia
Bs1	580	384	15	21	Areia
Bs2	486	499	14	1	Areia
Bh	316	659	7	18	Areia
<b>PERFIL 7 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO Hidromórfico arênico</b>					
A1	252	545	71	132	Franco Arenosa
A2	163	698	44	95	Areia Franca
A/E	118	803	13	66	Areia
E	161	800	1	38	Areia
Bs	281	685	0	34	Areia

A textura arenosa é um fator chave no processo de podzolização, já que tal característica permite a movimentação dos complexos organometálicos em profundidade. Além disso, os maiores teores de argila nos horizontes B em comparação com os horizontes superficiais influenciam diretamente no processo de adsorção dos complexos organometálicos, fundamental para a formação do B espódico, como destacam Van Wambeke (1992) e Oliveira (2007). Vale ressaltar que, a diferença na relação areia fina/areia grossa entre os horizontes B espódicos e os demais, demonstra que tal relação pode ser fundamental para que os complexos organometálicos fiquem retidos nos horizontes B dos solos aqui estudados.

Os valores de pH em H<sub>2</sub>O encontram-se entre 3,7 e 6,5 (Tabela 4), indicando que todos os solos são ácidos. Por sua vez, os valores de pH em KCl 1 mol L<sup>-1</sup> foram menores do que os encontrados em H<sub>2</sub>O, o que indica a predominância de cargas eletronegativas nesses solos. Esses resultados são comuns e concordantes com o que foi encontrado para vários Espodossolos estudados no Brasil (GOMES et al., 1998; OLIVEIRA et al., 2010; MENDONÇA, 2011; CARVALHO et al., 2013; SCHIAVO et al., 2020).

Todos os solos estudados apresentaram saturação por bases (V) < 50 % (Tabela 4), o que os enquadra como distróficos, característica comum a esta classe de solo. São ainda álicos (m > 50 %), mas nenhum alumínico. Os teores de Al<sup>3+</sup> foram maiores nos horizontes espódicos, o que demonstra a ocorrência de translocação de alumínio de horizontes superficiais para o horizonte B, em razão da complexação do alumínio com compostos orgânicos.

Os valores de CTC a pH 7,0 foram baixos, situando-se entre 0,44 e 6,2 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>. Isto reflete os baixos teores de argila, cujo a caulinita faz parte da composição, conforme comentado adiante. Em solos arenosos e de baixa CTC a retenção catiônica é pequena o que, associado à maior lixiviação e pobreza química do material de origem, origina solos de baixa fertilidade natural e consequentemente acidez elevada (CARVALHO et al., 2013; SILVA et al., 2013). Ainda assim, foram observados valores mais altos de soma de bases (Valor S) (Tabela 4) nos primeiros centímetros dos perfis, com decréscimo nos horizontes espódicos, o que demonstra a importância do aporte de matéria orgânica e da ciclagem de nutrientes para a manutenção nutricional das espécies nativas (COELHO et al., 2010).

Os teores de fósforo extraído por Mehlich-1 foram muito baixos para todos os horizontes do P1, P2, P3, P4, P5 e P7. Os valores discrepantes de fósforo nos horizontes Bhs e Bs1 do P6, podem estar atribuídos a deposição de diferentes materiais, mais ricos em fósforo, ocorrida conforme a flutuação do lençol freático ao longo do tempo. Os valores obtidos para fósforo remanescente foram altos nos horizontes superficiais e diminuíram consideravelmente nos horizontes espódicos (Tabela 4).

Tabela 4 - Características químicas dos solos estudados

Horizontes	pH		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H+Al	Valor S	Valor T	V	m	Pdisp	Prem	COT
	H <sub>2</sub> O	KCl	----- cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> -----					----- %-----		mg kg <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>			
<b>PERFIL 1 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Hidromórfico arênico</b>															
<b>A</b>	5.0	3.2	0.2	0.2	0.06	0.06	0.02	1.77	0.6	2.33	24	4	0.2	55.2	11.5
<b>A/E</b>	5.1	3.7	0.0	0.0	0.03	0.11	0.24	1.42	0.2	1.58	11	59	0.2	53.2	9.6
<b>Bs1</b>	5.2	4.1	0.0	0.0	0.02	0.02	0.24	1.30	0.1	1.35	4	82	0.2	46.0	7.3
<b>Bs2</b>	4.7	4.2	0.0	0.0	0.02	0.02	0.20	1.59	0.1	1.64	3	79	0.2	45.4	8.0
<b>Bh1</b>	4.5	4.3	0.0	0.0	0.07	0.02	0.31	3.66	0.1	3.76	3	76	0.2	10.3	13.9
<b>Bh2</b>	5.0	4.4	0.0	0.0	0.02	0.02	0.31	2.89	0.0	2.94	2	86	0.2	13.2	12.3
<b>Bh3</b>	5.3	4.4	0.0	0.0	0.02	0.04	0.16	1.71	0.1	1.78	4	70	0.2	30.7	6.9
<b>PERFIL 2 – ESPODOSSOLO FERRI-HUMILÚVICO Órtico arênico</b>															
<b>A1</b>	5.6	4.9	2.8	0.4	0.05	0.02	0.12	1.24	3.2	4.48	72	4	0.2	55.4	12.7
<b>A2</b>	5.4	4.1	0.6	0.1	0.05	0.02	0.08	1.00	0.8	1.76	43	9	0.2	57.6	7.3
<b>A/E</b>	5.0	3.7	0.0	0.0	0.01	0.02	0.12	0.77	0.1	0.82	6	70	0.2	56.7	5.7
<b>E1</b>	5.0	3.7	0.0	0.0	0.01	0.02	0.28	0.71	0.0	0.75	6	87	0.1	60.2	3.0
<b>E2</b>	5.4	4.2	0.0	0.0	0.01	0.02	0.12	0.41	0.0	0.45	7	78	0.1	59.4	1.8
<b>E3</b>	5.3	4.2	0.0	0.0	0.01	0.02	0.12	0.41	0.0	0.44	7	79	0.1	60.7	2.2
<b>Bhs1</b>	4.9	4.2	0.0	0.0	0.02	0.02	0.51	3.13	0.1	3.20	2	88	0.2	24.6	10.4
<b>Bhs2</b>	5.0	4.5	0.0	0.0	0.01	0.02	0.28	1.65	0.0	1.68	2	90	0.1	37.1	9.6
<b>PERFIL 3 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO ÓRTICO DÚRICO</b>															
<b>O</b>	3.7	2.7	6.2	1.9	0.35	1.00	0.63	3.21	9.4	12.66	75	6	0.1	52.2	31.5
<b>A1</b>	4.1	3.0	0.0	0.1	0.05	0.02	0.24	1.71	0.1	1.85	7	63	0.3	59.3	11.2
<b>A2</b>	4.0	3.1	0.0	0.0	0.02	0.02	0.39	1.83	0.1	1.90	4	86	0.2	58.2	8.4
<b>A3</b>	4.2	3.6	0.0	0.0	0.01	0.02	0.43	1.42	0.0	1.45	2	93	0.1	52.9	6.5
<b>A4</b>	4.2	3.8	0.0	0.0	0.01	0.02	0.28	1.24	0.0	1.27	3	89	0.1	52.8	5.7
<b>Bs1</b>	4.4	4.1	0.0	0.0	0.01	0.02	0.31	1.12	0.0	1.15	3	91	0.1	47.7	7.3
<b>Bs2</b>	4.7	4.4	0.0	0.0	0.01	0.02	0.28	1.48	0.0	1.51	2	90	0.1	37.4	6.1
<b>Bs3</b>	4.9	4.5	0.0	0.0	0.01	0.02	0.20	1.18	0.0	1.21	3	86	0.1	38.0	3.0
<b>Bsm</b>	4.9	4.5	0.0	0.0	0.02	0.04	0.28	3.60	0.1	3.67	2	81	0.2	7.7	14.7

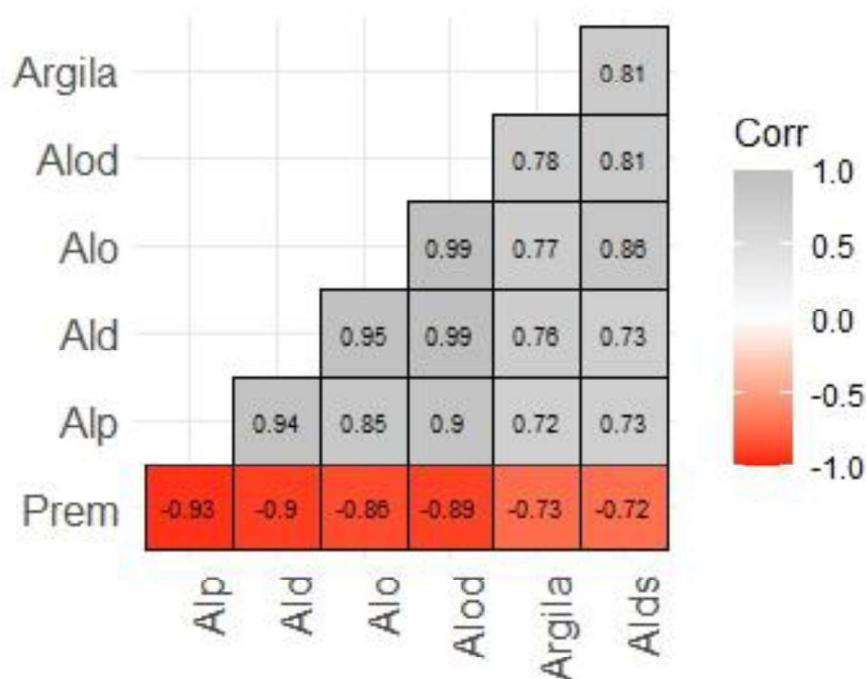
Tabela 4 - Características químicas dos perfis estudados (continuação).

Horizontes	pH		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H+Al	Valor S	Valor T	V	m	Pdisp	Prem	COT
	H <sub>2</sub> O	KCl	----- cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> -----					----- % -----		mg Kg <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	g Kg <sup>-1</sup>			
<b>PERFIL 4 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO Órtico espessarênico</b>															
<b>A1</b>	5.4	4.7	1.0	0.1	0.05	0.06	0.04	0.71	1.2	1.93	63	3	0.3	57.9	8.0
<b>A2</b>	5.7	4.9	0.2	0.0	0.02	0.02	0.04	0.24	0.2	0.47	50	14	0.2	57.9	1.8
<b>E</b>	5.9	5.1	0.0	0.0	0.01	0.02	0.08	0.12	0.0	0.15	21	71	0.1	60.2	2.2
<b>Bs1</b>	5.2	4.6	0.0	0.0	0.01	0.02	0.12	0.77	0.0	0.80	4	79	0.1	47.7	3.0
<b>Bs2</b>	5.2	4.7	0.0	0.0	0.01	0.02	0.16	0.94	0.0	0.98	3	83	0.2	39.8	3.0
<b>PERFIL 5 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO</b>															
<b>Bs</b>	5.0	4.8	0.0	0.0	0.01	0.02	0.08	0.65	0.0	0.68	5	71	0.3	44.2	2.6
<b>PERFIL 6 – ESPODOSSOLO FERRI-HUMILÚVICO</b>															
<b>Bhs</b>	6.5	5.5	0.4	0.2	0.02	0.04	0.13	0.80	0.6	1.41	43	18	49.9	34.6	6.9
<b>Bs1</b>	6.2	6.0	0.3	0.1	0.03	0.04	0.04	0.70	0.5	1.22	43	7	11.4	48.5	5.7
<b>Bs2</b>	5.6	4.6	0.0	0.0	0.01	0.20	0.08	0.77	0.2	0.98	21	27	1.2	52.9	3.0
<b>Bh</b>	6.1	5.0	0.4	0.0	0.01	0.04	0.20	0.71	0.4	1.14	38	32	3.3	51.5	4.1
<b>PERFIL 7 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO HIDROMÓRFICO ARÊNICO</b>															
<b>A1</b>	4.5	3.6	0.0	0.2	0.48	1.41	1.97	4.19	2.1	6.28	33	48	0.9	43,0	40.3
<b>A2</b>	5.0	4.1	0.0	0.0	0.06	0.19	0.94	3.69	0.3	3.95	7	78	0.2	32,2	36.9
<b>AE</b>	5.3	4.1	0.0	0.0	0.03	0.06	0.63	2.72	0.1	2.82	4	85	0.2	17.3	11.5
<b>E</b>	5.5	4.2	0.0	0.0	0.03	0.04	0.47	2.60	0.1	2.68	3	86	0.4	30.5	11.2
<b>Bs</b>	5.5	4.1	0.0	0.0	0.03	0.04	0.55	2.89	0.1	2.97	3	88	0.3	32.5	11.9

Conforme o que pode ser observado na matriz de correlação, foram constatados coeficientes de correlação de Pearson significativos e negativos entre o P remanescente e os teores de argila, alumínio da digestão sulfúrica, oxalato ácido de amônio, ditionito-citrato-bicarbonato de sódio, pirofosfato de sódio, e com o somatório dos valores de alumínio oxalato e alumínio ditionito (Figura 12). Estes resultados evidenciam a participação de formas de alumínio menos cristalinas na adsorção do P, mas também não se descarta a relação do P com a calcita encontrada nas análises mineralógicas (SAMBATTI et al., 2002; POZZA et al., 2009; VILAR et al., 2010).

Não foram observadas correlações significativas entre o fósforo remanescente e ferro nas diferentes extrações, fato que está relacionado com a baixa concentração desse elemento nos solos estudados, que será discutido adiante. Alguns autores comentam que a correlação dos teores de alumínio com a adsorção de fósforo pode ser maior ou equivalente ao encontrado para os teores de ferro, e que isso está diretamente relacionado com sua quantidade no solo (BARBIERI et al., 2009; POZZA et al., 2009).

Figura 11 - Matriz de correção entre os valores obtidos para fósforo remanescente, argila, alumínio extraído por digestão sulfúrica, oxalato de amônio, ditionito-citrato-bicarbonato de sódio, pirofosfato de sódio e somatório de alumínio oxalato e alumínio ditionito.



\* Quadros em branco indicam que a correlação de Pearson não foi significativa entre os fatores ( $p$ -valor < 0,05). Prem = fósforo remanescente ( $\text{mg L}^{-1}$ ); Alo alumínio extraído com oxalato de amônio ( $\text{g kg}^{-1}$ ); Ald = alumínio extraído com ditionito-citrato-bicarbonato ( $\text{g kg}^{-1}$ ); Alp = alumínio e ferro extraído com pirofosfato de sódio ( $\text{g kg}^{-1}$ ); Alod = somatório entre os valores de alumínio oxalato e alumínio ditionito ( $\text{g kg}^{-1}$ ); Alds = alumínio extraído por digestão sulfúrica ( $\text{g kg}^{-1}$ ).

### 4.3 Digestão com ácido sulfúrico

Os teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  foram baixos e variaram entre 4,26 e 45,73; 0,11 e 1,38; 1,09 e 24,20; e 0,20 e 3,19  $\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente, e condizentes com a composição mineralógica do material de origem, lembrando apenas que o ácido sulfúrico não digere o quartzo de maneira efetiva. Os teores  $\text{MnO}$  foram muito baixos. Nos horizontes espódicos constataram-se maiores teores de óxidos de Al, Si e Fe, com valores variando entre 1,40 e 45,73; 0,11 e 1,38; 1,25 e 24,20  $\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente (Tabela 5). Isto sugere que os íons metálicos estão se complexados às moléculas orgânicas se concentrando nos horizontes espódicos, como explica o processo de podzolização.

Os valores mais elevados da relação  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , para todos os solos indica maiores valores de Al em relação ao Fe, como parece ser a regra geral dos Espodosolos (GOMES, 2005; OLIVEIRA, 2007; CARVALHO, 2011). Os valores de  $K_i$  e  $K_r$  apresentaram variações nos solos estudados e, embora incluídos na tabela, não são bons indicadores do grau de intemperismo em solos arenosos, como os do presente estudo.

Tabela 5 - Resultados da digestão com ácido sulfúrico em TFSA e relações moleculares  $Al_2O_3/Fe_2O_3$ , Ki e Kr dos solos estudados.

Horizonte	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$SiO_2$	$TiO_2$	$MnO$	$Al_2O_3/Fe_2O_3$	Ki	Kr
	g kg <sup>-1</sup>							
<b>PERFIL 1 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Hidromórfico arênico</b>								
A	3.10	0.71	3.81	1.54	0.01	4.36	2.09	1.83
AE	3.84	0.84	4.35	2.04	0.02	4.55	1.93	1.69
Bs1	4.66	0.74	4.51	1.71	0.01	6.27	1.65	1.49
Bs2	6.11	0.80	6.70	1.97	0.01	7.65	1.86	1.72
Bh1	16.79	0.94	10.63	2.54	0.01	17.92	1.08	1.04
Bh2	15.31	0.89	10.68	2.40	0.01	17.12	1.19	1.14
Bh3	12.38	0.89	9.95	2.18	0.01	13.88	1.37	1.31
<b>PERFIL 2 – ESPODOSSOLO FERRI-HUMILÚVICO ÓRTICO ARÊNICO</b>								
A1	1.48	0.34	2.44	0.75	0.02	4.33	2.81	2.45
A2	0.98	0.27	1.85	0.74	0.01	3.62	3.20	2.72
AE	0.78	0.33	1.89	0.92	0.01	2.36	4.12	3.25
E1	0.61	0.25	1.28	0.78	0.00	2.41	3.57	2.83
E2	0.55	0.35	1.70	1.02	0.01	1.56	5.25	3.73
E3	0.72	0.38	1.09	1.21	0.01	1.92	2.55	1.91
Bhs1	8.59	0.47	4.55	1.21	0.01	18.47	0.90	0.87
Bhs2	6.98	0.41	4.38	0.96	0.01	17.17	1.07	1.03
<b>PERFIL 3 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO ÓRTICO DÚRICO</b>								
O	8.97	1.38	21.53	1.36	0.02	6.50	4.08	3.71
A1	6.81	0.73	9.23	1.54	0.01	9.32	2.31	2.16
A2	8.90	0.82	11.52	1.83	0.01	10.88	2.20	2.08
A3	12.44	0.94	12.17	2.14	0.01	13.18	1.66	1.59
A4	11.66	0.96	12.12	2.16	0.01	12.15	1.77	1.68
Bs1	14.32	0.92	15.37	2.08	0.01	15.58	1.82	1.75
Bs2	14.08	1.05	13.86	2.00	0.01	13.41	1.67	1.60
Bs3	10.89	0.83	10.56	1.35	0.01	13.10	1.65	1.57
Bsm	45.73	1.34	24.08	3.19	0.01	34.17	0.90	0.88
<b>PERFIL 4 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO ÓRTICO ESPESSARÊNICO</b>								
A1	1.60	0.79	1.32	1.70	0.05	2.03	1.40	1.07
A2	0.89	0.62	1.94	1.53	0.02	1.42	3.73	2.58
E	0.62	0.67	2.83	1.66	0.01	0.92	7.81	4.62
Bs1	4.68	1.21	2.78	1.12	0.01	3.86	1.01	0.87
Bs2	7.33	1.26	4.38	1.90	0.01	5.82	1.02	0.92
<b>PERFIL 5 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO</b>								
Bs	5.27	1.87	3.12	3.85	0.01	2.83	1.01	0.82
<b>PERFIL 5 – ESPODOSSOLO FERRI-HUMILÚVICO</b>								
Bhs	5.51	0.43	3.45	0.92	0.02	12.70	1.07	1.01
Bs1	1.59	0.98	1.61	2.26	0.04	1.62	1.72	1.24
Bs2	1.40	1.08	1.84	2.48	0.01	1.29	2.24	1.50
Bh	3.12	0.42	3.32	0.81	0.02	7.37	1.81	1.67
<b>PERFIL 7 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO HIDROMÓRFICO ARÊNICO</b>								
A1	3.40	0.51	4.20	0.80	0.00	6.63	2.10	1.92
A2	2.16	0.56	3.29	1.01	0.00	3.84	2.60	2.23
AE	1.20	0.43	3.27	0.74	0.00	2.79	4.63	3.77
E	0.80	0.22	2.34	0.50	0.00	3.69	4.97	4.24
Bs	4.26	0.11	1.25	0.20	0.02	38.67	0.50	0.49

#### **4.4 Extrações por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB), oxalato ácido de amônio e pirofosfato de sódio e densidade ótica do extrato do oxalato de amônio (DOEO).**

Os valores obtidos pelas extrações de Fe e Al com DCB (<sub>d</sub>), oxalato (<sub>o</sub>) e pirofosfato (<sub>p</sub>) mostram que esses elementos acumularam nos horizontes espódicos dos solos estudados (Tabela 6), o que é esperado para esta classe de solos (GOMES, 1998; OLIVEIRA, 2007; COELHO, 2008; MARTINEZ, 2015). Esses resultados demonstram a efetividade do processo de podzolização em translocar o Fe e o Al complexados a moléculas orgânicas dos horizontes superficiais para os horizontes espódicos, que perdem mobilidade em função ao aumento de pH e/ou da relação metal/carbono.

Os teores de alumínio nos horizontes espódicos foram maiores que os de ferro, independente do extrator. O Sistema Brasileiro de Classificação de Solos – SiBCS (EMBRAPA, 2018), designa sufixo “s” para um horizonte B em decorrência da dominância ou codominância do Fe em sua composição, além de baixos conteúdos de material orgânico iluvial, no entanto, não há teores mínimos de Al, Fe, e até mesmo de COT indicados no SiBCS para a definição de nenhum tipo de B espódico. Gomes (2005), ao estudar Espodossolos da planície costeira do estado de São Paulo, encontrou resultados bem semelhantes com os aqui descritos, e justificou a designação do sufixo “s” em razão do croma claro e matizes mais amareladas que os horizontes espódicos apresentaram.

As maiores concentrações de alumínio nos horizontes espódicos indicam que este é o íon metálico de maior predominância na composição dos complexos organometálicos envolvidos no processo de podzolização. Maiores teores de alumínio e menores de ferro indicam a pobreza do material de origem desses solos, e que alumínio pode estar sendo disponibilizado através da dissolução por hidrólise e/ou acidólise dos minerais presentes nos solos, como a caulinita (CORREIA et al., 2015). Nos Espodossolos hidromórficos (P1e P7) o ferro, reduzido em função da hidromorfia, pode ser perdido através da lixiviação, facilitada pela textura arenosa e flutuação sazonal do lençol freático (ANDRIESSE, 1969; ANDERSON et al., 1982; FARMER et al, 1983).

Os valores obtidos pela relação  $Fe_o/Fe_d$  nos horizontes espódicos (Tabela 5) indicam que, dentre os óxidos de ferro presentes nos solos estudados, predominam os de baixa cristalinidade. A matéria orgânica exerce um efeito inibitório em relação a cristalização do ferro, conforme o salientado por Schwertmann (1966).

Tabela 6 - Densidade óptica do extrato do oxalato de amônio (DOEO), teores de óxidos de Fe e Al extraídos com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), oxalato ácido de amônio e pirofosfato de sódio, e respectivas frações molares para os solos estudados.

Horizonte	OXALATO				DCB			PIROFOSFATO			Fe <sub>o</sub> /Fe <sub>d</sub>	%Al <sub>o</sub> + 0,5 %Fe <sub>o</sub>	
	DOEO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al/Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al/Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Al/Fe
		----- g kg <sup>-1</sup> -----						---- g kg <sup>-1</sup> ----					
<b>PERFIL 1 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Hidromórfico arênico</b>													
<b>A</b>	0,02	0,23	0,03	0,00	13,46	0,43	0,07	9,78	0,76	0,02	68,51	0,39	0.02
<b>AE</b>	0,04	0,39	0,04	0,00	14,16	0,50	0,05	15,92	1,13	0,03	57,21	0,87	0.04
<b>Bs1</b>	0,08	0,63	0,05	0,18	18,90	0,75	0,06	18,90	1,97	0,06	55,28	0,85	0.07
<b>Bs2</b>	0,11	1,02	0,03	0,01	50,81	1,20	0,03	56,00	2,73	0,04	120,50	0,93	0.10
<b>Bh1</b>	0,42	7,10	0,08	0,39	144,01	6,96	0,07	146,23	10,90	0,09	184,10	1,03	0.71
<b>Bh2</b>	0,28	5,27	0,05	0,26	176,09	5,92	0,05	186,50	9,79	0,08	187,72	0,94	0.53
<b>Bh3</b>	0,13	3,07	0,03	0,08	153,76	2,97	0,05	99,33	7,38	0,08	152,45	0,67	0.31
<b>PERFIL 2 – ESPODOSSOLO FERRI-HUMILÚVICO ÓRTICO ARÊNICO</b>													
<b>A1</b>	0,02	0,29	0,05	0,00	9,84	0,36	0,06	9,82	0,53	0,04	21,00	0,80	0.05
<b>A2</b>	0,02	0,11	0,03	0,00	5,52	0,22	0,03	13,34	0,29	0,01	35,72	1,21	0.02
<b>AE</b>	0,02	0,08	0,01	0,00	14,01	0,14	0,01	42,28	0,20	0,00	294,61	1,67	0.03
<b>E1</b>	0,02	0,04	0,01	0,00	11,29	0,08	0,01	18,04	0,19	0,00	0,00	0,85	0.04
<b>E2</b>	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0.06
<b>E3</b>	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0.12
<b>Bhs1</b>	0,28	5,59	0,03	0,57	317,50	6,56	0,03	318,00	6,78	0,03	310,22	0,85	0.22
<b>Bhs2</b>	0,14	3,00	0,02	0,28	200,45	3,01	0,06	81,64	4,12	0,03	239,58	0,41	0.27
<b>PERFIL 3 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO ÓRTICO DÚRICO</b>													
<b>O</b>	0,04	0,47	0,16	0,13	4,75	0,75	0,60	1,97	1,04	0,03	61,11	0,26	0.05
<b>A1</b>	0,03	0,20	0,07	0,03	4,41	0,27	0,13	3,32	0,83	0,04	35,39	0,55	0.02
<b>A2</b>	0,05	0,31	0,06	0,03	7,91	0,48	0,09	8,33	1,92	0,05	57,02	0,69	0.03
<b>A3</b>	0,07	0,36	0,04	0,00	15,38	0,52	0,09	8,66	2,67	0,07	60,58	0,39	0.04
<b>A4</b>	0,09	0,60	0,09	0,11	10,14	0,61	0,10	9,33	2,85	0,09	52,47	0,90	0.06
<b>Bs1</b>	0,11	1,14	0,18	0,07	10,15	1,14	0,21	8,56	4,08	0,13	48,90	0,85	0.12
<b>Bs2</b>	0,13	2,05	0,34	0,34	9,57	2,12	0,29	11,53	4,43	0,24	28,93	1,17	0.22
<b>Bs3</b>	0,14	2,57	0,27	0,55	14,72	2,80	0,24	18,27	4,27	0,19	35,22	1,14	0.27
<b>Bsm</b>	0,26	20,67	0,29	7,85	112,53	12,49	0,27	71,41	9,31	0,16	93,86	1,05	2.08

Tabela 6 – Densidade ótica do extrato do oxalato de amônio (DOEO), teores de óxidos de Fe e Al extraídos com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), oxalato ácido de amônio e pirofosfato de sódio, e respectivas frações molares para os solos estudados (continuação).

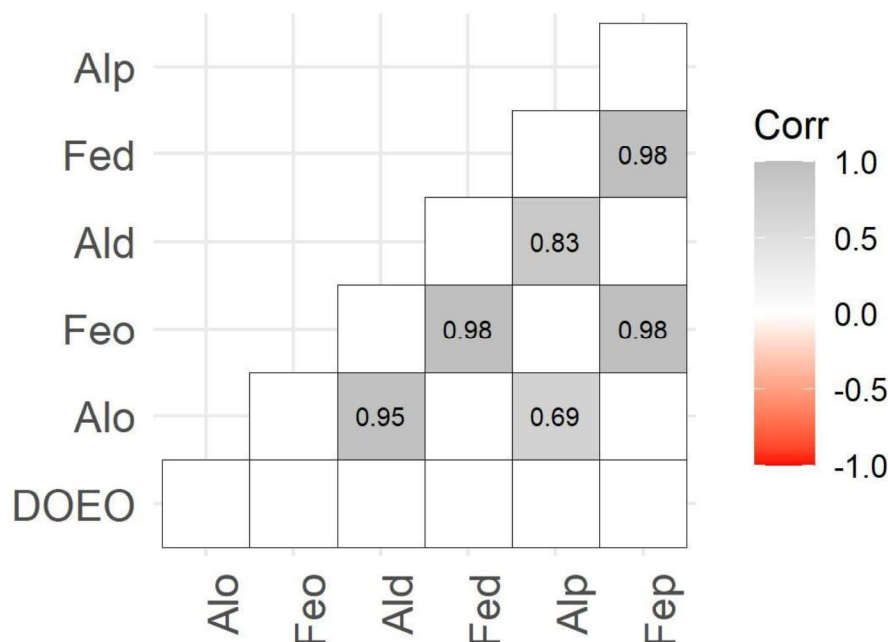
Horizonte	OXALATO				DCB			PIROFOSFATO			Fe <sub>o</sub> /Fe <sub>d</sub>	%Al <sub>o</sub> + 0,5 %Fe <sub>o</sub>	
	DOEO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al/Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al/Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Al/Fe
		----- g kg <sup>-1</sup> -----				----- g kg <sup>-1</sup> -----			----- g kg <sup>-1</sup> -----				
<b>PERFIL 4 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO ÓRTICO ESPESSARÊNICO</b>													
<b>A1</b>	0,02	0,11	0,06	0,00	3,19	0,23	0,16	2,20	0,49	0,06	13,01	0,35	0.01
<b>A2</b>	0,01	0,00	0,00	0,00	1,58	0,03	0,07	0,82	0,13	0,01	22,52	0,08	0.00
<b>E</b>	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,08	0,08	0,06	0,00	25,67	0,07	0.00
<b>Bs1</b>	0,09	1,10	0,48	0,14	3,62	1,24	0,64	3,05	2,52	0,41	9,65	0,75	0.13
<b>Bs2</b>	0,10	2,55	0,52	0,62	7,75	2,56	0,65	6,19	3,56	0,41	13,75	0,80	0.28
<b>PERFIL 5 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO</b>													
<b>Bs</b>	0,09	2,47	0,32	0,64	12,17	1,60	0,36	7,04	2,24	0,28	12,49	0,89	0.26
<b>PERFIL 6 – ESPODOSSOLO FERRI-HUMILÚVICO</b>													
<b>Bhs</b>	0,92	3,83	0,04	0,21	146,68	4,10	0,04	153,52	4,38	0,06	123,67	0,98	0.39
<b>Bs1</b>	0,19	0,89	0,02	0,09	72,70	0,90	0,01	102,54	1,18	0,02	92,67	1,40	0.09
<b>Bs2</b>	0,15	0,78	0,02	0,17	74,94	0,87	0,01	238,07	1,05	0,02	95,72	2,85	0.08
<b>Bh</b>	0,17	1,02	0,02	0,21	91,95	1,17	0,01	144,63	1,59	0,01	190,67	1,38	0.10
<b>PERFIL 7 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO HIDROMÓRFICO ARÊNICO</b>													
<b>A1</b>	0,37	10,81	0,19	0,00	89,57	12,8	0,3	78,52	10,77	0,17	101,85	0,74	1.09
<b>A2</b>	0,88	16,13	0,11	0,45	234,06	18,4	0,3	107,71	17,72	0,26	107,04	0,40	1.62
<b>AE</b>	0,51	6,26	0,05	0,37	194,71	5,8	0,2	56,93	6,23	0,13	72,76	0,31	0.63
<b>E</b>	0,36	2,98	0,02	0,15	299,24	3,1	0,0	223,97	3,51	0,04	151,70	0,71	0.30
<b>Bs1</b>	0,41	2,81	0,02	0,49	221,20	3,1	0,0	448,36	3,53	0,02	293,39	1,85	0.28

Os valores da densidade ótica do extrato de oxalato de amônio (DOEO) dos horizontes espódicos do P1, P2, P3, P6, e P7 foram maiores que 0,25, e os horizontes sobrejacentes (A e/ou E) com densidades menores que a metade das que foram encontradas nos horizontes espódicos. A Soil Taxonomy (ESTADOS UNIDOS, 1999) propõe a DOEO de 0,25 como um critério auxiliar e não excludente na classificação de “spodic horizons”, no entanto, tal critério não é aplicado no SiBCS, apesar de alguns autores (GOMES 2005; OLIVEIRA, 2007; CARVALHO et al., 2013) terem encontrado valores de DOEO que se enquadraram ou ficaram bem próximos a este critério. Assim, parece plausível o aproveitamento do valor de DOEO 0,25 na definição do horizonte espódico no SiBCS.

Outro critério complementar e não excludente utilizado na classificação dos horizontes espódicos na Soil Taxonomy (ESTADOS UNIDOS, 1999), é o de “spodic materials”, cuja definição indica que, para conterem materiais espódicos, os horizontes devem apresentar  $\%Al_0 + 0,5 \%Fe_0 \geq 0,5$ , valor que deve ser maior que o dobro do registrado para os horizontes sobrejacentes. Apesar de estudos anteriores indicarem que esse critério teria potencial para classificar horizontes espódicos em Espodossolos brasileiros (GOMES, 2005; OLIVEIRA, 2007; CARVALHO, 2010), nos solos aqui estudados não houve aplicabilidade na maioria dos perfis, e apenas o P1 e o P3 se enquadraram.

Os coeficientes de correlação de Pearson entre a DOEO com os teores de alumínio e alumínio extraídos com oxalato, DCB e pirofosfato, não foram significativos (Figura 13). Isto indica que nestes solos, os valores obtidos para Fe e Al não possuem nenhuma influência naquilo que é registrado para a DOEO, e que a densidade está totalmente relacionada a pigmentação ocasionada pela matéria orgânica. As correlações significativas e positivas observada para alumínio em diferentes extratores refletem a capacidade de extração de espécies maior ou menor cristalinidade. O mesmo padrão pode ser observado para as diferentes extrações de ferro.

Figura 12 - Matriz de correlação entre os valores de densidade ótica do extrato do oxalato de amônio e teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  extraídos pelos métodos DCB, Oxalato de Amônio e Pirofosfato de sódio.



\*Quadros em branco indicam que a correlação de Pearson não foi significativa entre os fatores ( $p$ -valor $<0,05$ ). DOEO = Densidade do extrato de oxalato de amônio; Alo e Feo = alumínio e ferro extraídos com oxalato de amônio ( $\text{g kg}^{-1}$ ); Ald e Fed = alumínio e ferro extraídos com ditionito-citrato-bicarbonato ( $\text{g kg}^{-1}$ ); Alp e Fep = alumínio e ferro extraídos com pirofosfato de sódio ( $\text{g kg}^{-1}$ ).

#### 4.5 Características mineralógicas

Os horizontes espódicos analisados apresentaram dominância de picos referentes à calcita em todos os difratogramas da fração argila (Figura 14). A presença de calcita nesses horizontes é intrigante, principalmente ao se considerar o material parental essencialmente arenoquartzoso que deu origem aos solos em questão e o meio ácido que esses solos apresentam, que favorece a dissolução de calcita. No entanto, especula-se aqui que a calcita presente é proveniente de fragmentos de algas e conchas, depositados junto com os sedimentos arenosos que originaram os campos de dunas fixas onde as amostras foram coletadas (ESPINEL-ARIAS, 2021).

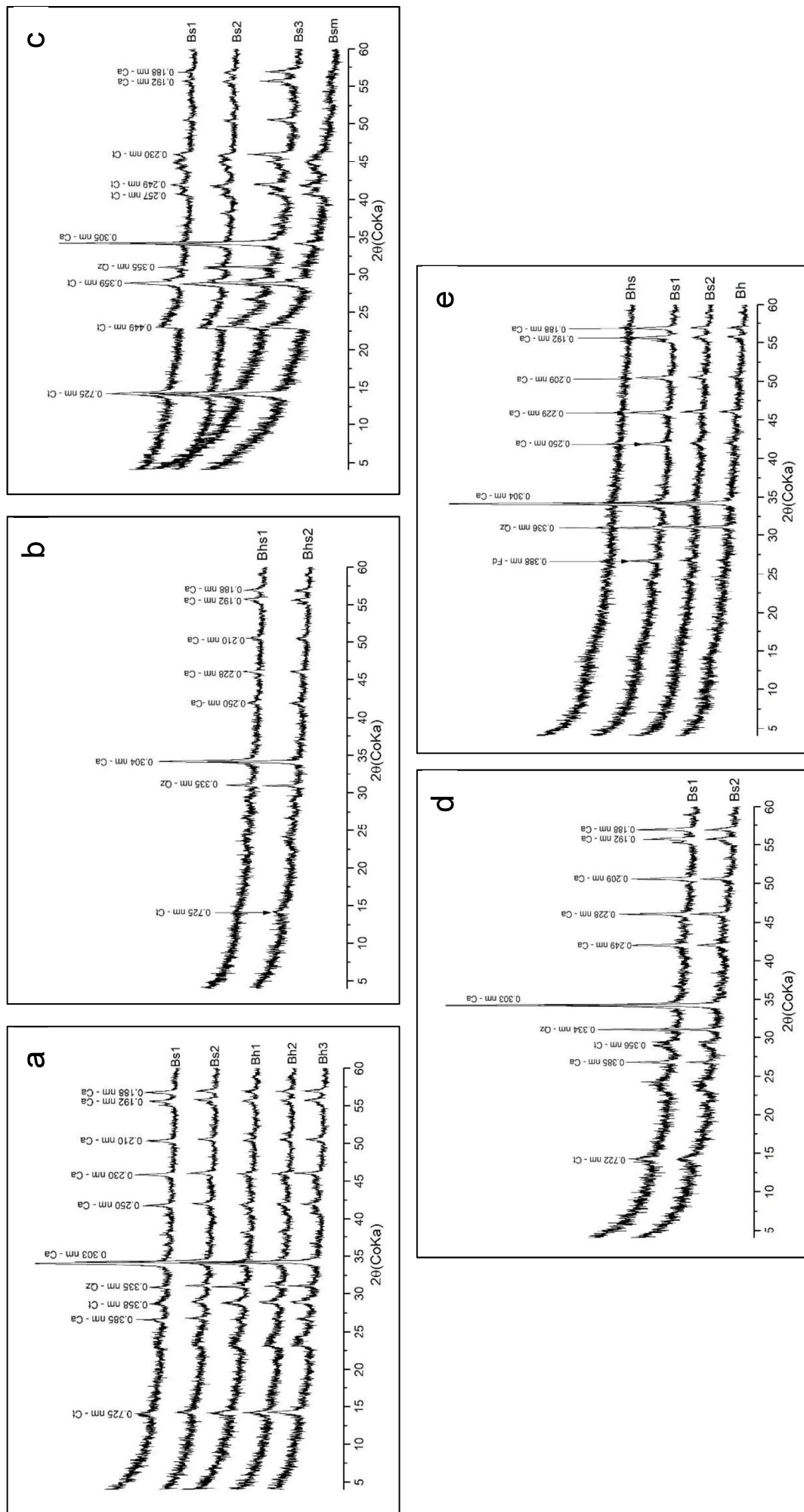
Tal afirmativa se baseia no processo de formação de eolianitos no litoral nordestino, mais precisamente entre a costa do Piauí e do Rio Grande do Norte, conforme o estudado por Espinel-Arias (2021). Os eventos que deram origem a essas formações carbonáticas foram os mesmos que estabeleceram o campo de paleodunas onde estão localizados os Espodossolos da região dos Lençóis Maranhenses, no entanto, não há registros de tais formações na área.

Apesar disso, não se pode descartar a possibilidade de que bioclastos podem ter sido depositados junto de sedimentos arenosos, porém, em menor quantidade e de maneira não tão expressiva a ponto de formar dunas carbonáticas. A calcita remanescente na fração argila dos horizontes espódicos pode ter resistido a acidez decorrente do processo de podzolização devido à forma tabular que o mineral pode assumir quando é de origem biogênica.

Além de calcita, a fração argila dos horizontes espódicos apresentou caulinita na maioria dos perfis, com exceção do P6 (Figura 14), conforme o visto para outros horizontes espódicos no Brasil (GOMES, 2005; OLIVEIRA, 2007; CARVALHO, 2011; MARTINEZ, 2015). Van Breemen e Buurman (2002) apontam que as condições climáticas das regiões tropicais e subtropicais, que favorecem os processos intempéricos de maneira mais pronunciada, promovem a formação da caulinita que compõe a fração argila em Espodossolos encontrados sob tais ambientes.

Houve também a identificação de quartzo, em menor frequência, em todos os perfis (Figura 14). A presença deste mineral na fração argila dos horizontes espódicos é reportada para Espodossolos independente do clima e do material de origem, no entanto, em razão de sua resistência ao intemperismo, o quartzo se restringe à fração argila mais grosseira (ANDRIESSE, 1969; MCKEAGUE, 1983; DREES et al., 1992).

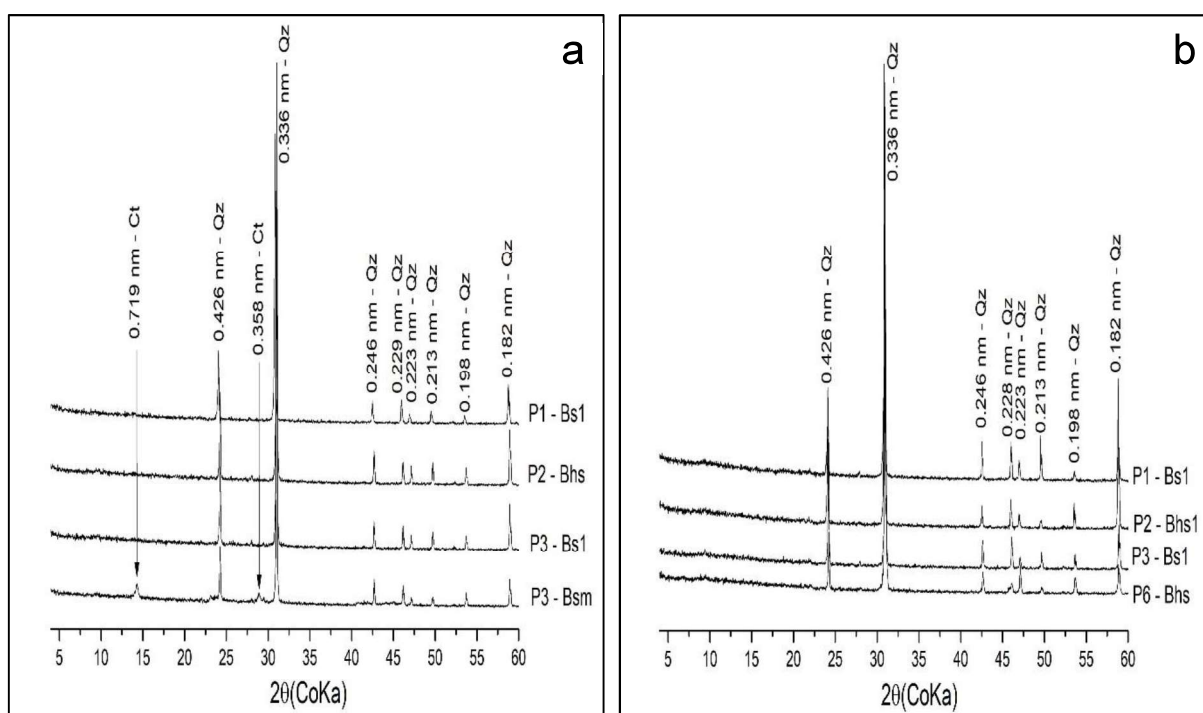
Figura 13 - fratrogramas da fração argila de alguns horizontes espódicos dos solos P1(a); P2(b); P3 (c); P4(d); P6(e).



Ct: Caulinita; Ca: Calcita; Fd: Feldspato; Qz: Quartzo.

A fração silte dos horizontes espódicos, bem como a fração areia (Figura 15) possuem uma mineralogia simples, composta predominantemente por quartzo. Apenas o horizonte Bsm, do perfil P3, apresentou picos referentes a caulinita. A assembleia mineralógica menos diversificada nestes solos, principalmente quando comparados a Espodosolos de regiões temperadas, está diretamente relacionada a pobreza do material de origem e condições de intemperismo aos quais esses solos se formaram.

Figura 14 - Difratoograma da fração Silte (a) e Areia (b) para alguns horizontes estudados.



Ct: Caulinita; Qz: Quartzo

#### 4.6 Geoquímica dos Elementos Terras Raras (ETR) nos Espodosolos

As concentrações encontradas para cada um dos elementos terras raras nos solos estudados (Tabela 7) são baixas em comparação com dados obtidos para solos brasileiros (BRILHANTE, 2018; GONÇALVES, 2016; PAYE et al., 2016; BARROSO, 2021), assim como o somatório de todas as concentrações para cada horizonte coletado (Tabela 7). Os resultados obtidos são plausíveis quando comparados aos encontrados para solos originados a partir de sedimentos arenosos ricos em quartzo no Brasil (PAYE et al., 2016; SILVA et al., 2016) e outros Espodosolos no mundo (VÁSZQUES-ORTEGA et al., 2015; VERMEIRE et al., 2016). As menores concentrações de ETRs nos Espodosolos ocorre pois o quartzo é um

mineral livre de ETRs, e por conta disso, pode exercer um efeito diluente sob as concentrações desses elementos em solos arenosos (COMPTON et al., 2003).

O cério (Ce) foi o elemento que mostrou maiores concentrações individuais, impactando diretamente no somatório dos ETRL, e tais concentrações podem ser explicadas devido a menor mobilidade do elemento. A menor mobilidade do cério está relacionada com seus estados de oxidação:  $Ce^{3+}$  e  $Ce^{4+}$ , cuja forma tetravalente possui mobilidade reduzida em comparação com os demais elementos trivalentes. A cerianita ( $CeO_2$ ) e a forma em que o cério é encontrado na matriz do solo, que devido a sua insolubilidade, é muito mais estável que os outros ETR (BRAUN et al., 1990; CAO et al., 2001; COMPTON et al., 2003).

Assim como no trabalho de Vermeire et al. (2016), não foram observadas concentrações elementos terras raras médios (ETRM) e elementos terras raras pesados (ETRP) consideráveis nos solos estudados, e os valores encontrados não demonstraram uma tendência de acúmulo no horizonte B espódico (Tabela 7), mesmo considerando os conteúdos de oxi-hidróxidos de Al e Fe (vistos em tópicos anteriores) que promovem a disponibilização dos ETR em solução (CIDU et al., 2013). Tang e Johanneson (2010) falam que os ETRM e ETRP podem ser preferencialmente complexados pelas frações orgânicas do solo, deixando assim os ETRL mais disponíveis em solução, porém, essa forte complexação pode reduzir a solubilidade dos ETR mencionados, ou até mesmo torna-los insolúveis (DAVRANCHE et al., 2011).

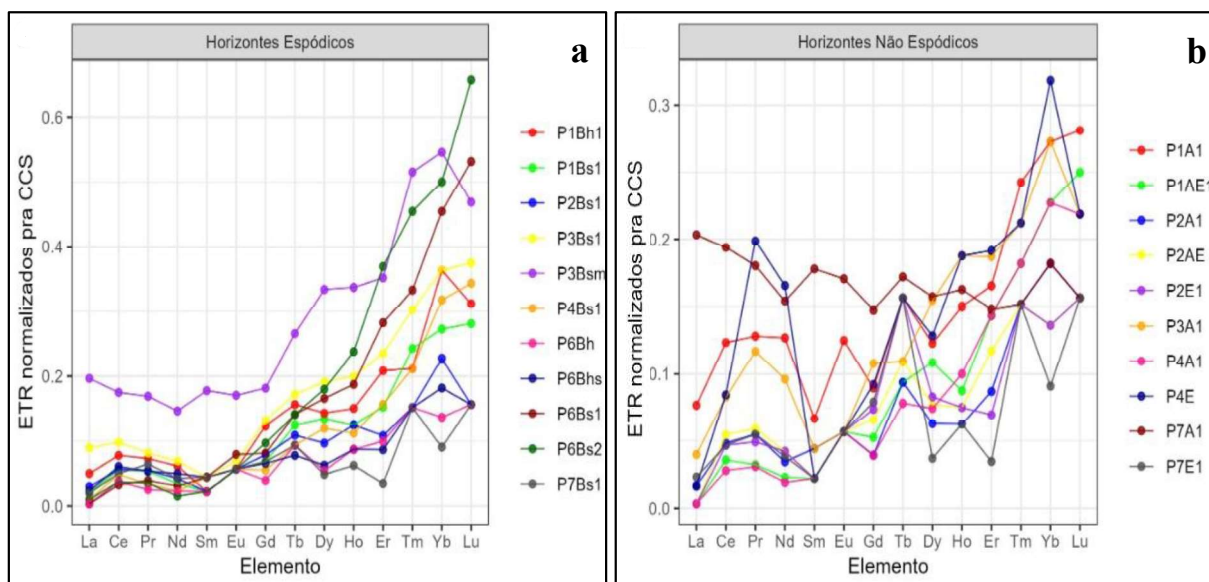
Tabela 7 - Quantificação dos Elementos Terras Raras (ETRs) em alguns horizontes dos solos estudados.

Horizontes	Prof. (cm)	ETRL				ETRM						ETRP			
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Lu	Yb
		-----mg kg <sup>-1</sup> -----				-----mg kg <sup>-1</sup> -----						-----mg kg <sup>-1</sup> -----			
<b>PERFIL 1 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Hidromórfico arênico</b>															
<b>A</b>	0 – 05	2.30	7.90	0.91	3.30	0.30	0.11	0.34	0.10	0.43	0.12	0.38	0.08	0.09	0.10
<b>AE</b>	05 – 32	0.10	2.30	0.23	0.60	0.10	0.05	0.20	0.06	0.38	0.07	0.33	0.06	0.08	0.06
<b>Bs1</b>	32 – 45	0.60	3.60	0.38	0.90	0.10	0.05	0.26	0.08	0.47	0.10	0.35	0.08	0.09	0.08
<b>Bh1</b>	58 – 68	1.50	5.00	0.52	1.60	0.10	0.05	0.47	0.10	0.50	0.12	0.48	0.07	0.10	0.10
<b>PERFIL 2 – ESPODOSSOLO FERRI – HUMILÚVICO Órtico arênico</b>															
<b>A1</b>	0 – 11	0.50	3.10	0.39	0.90	0.20	0.05	0.15	0.06	0.22	0.05	0.20	0.05	0.05	0.06
<b>AE</b>	28 – 44	0.10	3.50	0.42	1.10	0.10	0.05	0.25	0.07	0.27	0.06	0.27	0.05	0.05	0.07
<b>E1</b>	44 – 71	0.10	3.00	0.35	1.10	0.10	0.05	0.28	0.10	0.29	0.06	0.16	0.05	0.05	0.10
<b>Bhs1</b>	171 – 183	0.90	3.60	0.39	1.10	0.10	0.05	0.30	0.07	0.34	0.10	0.25	0.05	0.05	0.07
<b>PERFIL 3 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO Órtico dúrico</b>															
<b>A1</b>	0 – 12	1.20	5.30	0.83	2.50	0.20	0.05	0.41	0.07	0.54	0.15	0.43	0.07	0.07	0.07
<b>Bs1</b>	74 – 99	2.70	6.30	0.58	1.80	0.20	0.06	0.50	0.11	0.67	0.16	0.54	0.10	0.12	0.11
<b>Bsm</b>	167+	5.90	11.20	1.20	3.80	0.80	0.15	0.69	0.17	1.17	0.27	0.81	0.17	0.15	0.17
<b>PERFIL 4 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO Órtico espessarênico</b>															
<b>A1</b>	0 – 07	0.10	1.80	0.22	0.50	0.10	0.05	0.15	0.05	0.26	0.08	0.33	0.06	0.07	0.05
<b>E</b>	160 – 140	0.50	5.40	1.41	4.30	0.10	0.05	0.35	0.10	0.45	0.15	0.44	0.07	0.07	0.10
<b>Bs1</b>	140 – 166	0.30	3.10	0.24	0.60	0.20	0.05	0.21	0.06	0.42	0.09	0.36	0.07	0.11	0.06
<b>PERFIL 6 – ESPODOSSOLO FERRI – HUMILÚVICO</b>															
<b>Bhs</b>	–	0.70	3.90	0.38	1.30	0.20	0.05	0.25	0.05	0.22	0.07	0.20	0.05	0.05	0.05
<b>Bs1</b>	–	0.10	2.10	0.28	0.80	0.20	0.07	0.31	0.09	0.58	0.15	0.65	0.11	0.17	0.09
<b>Bs2</b>	–	0.30	2.40	0.25	0.40	0.10	0.05	0.37	0.09	0.63	0.19	0.85	0.15	0.21	0.09
<b>Bh</b>	–	0.10	2.40	0.18	0.60	0.10	0.05	0.15	0.06	0.19	0.07	0.23	0.05	0.05	0.06
<b>PERFIL 7 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO Hidromórfico arênico</b>															
<b>A1</b>	0 – 09	6.10	12.40	1.28	4.00	0.80	0.15	0.56	0.11	0.55	0.13	0.34	0.05	0.05	0.11
<b>E</b>	40 – 52	0.70	3.00	0.39	1.00	0.10	0.05	0.30	0.10	0.13	0.05	0.08	0.05	0.05	0.10
<b>Bs1</b>	66 – 93+	0.60	3.20	0.46	1.10	0.20	0.05	0.26	0.06	0.17	0.05	0.08	0.05	0.05	0.06
<b>REFERÊNCIA</b>															
<b>CCS*</b>		30.00	64.00	7.10	26.00	4.50	0.88	3.80	0.64	3.50	0.80	2.30	0.33	0.32	0.64

\*Padrão para a Crosta Continental Superior (Laveuf e Cornu, 2009)

O padrão de distribuição dos elementos terras raras, normalizados para as concentrações descritas para a Crosta Continental Superior (LAVEUF; CORNU, 2009) se mostrou bem diferente perante a comparação entre horizontes espódicos (Bs, Bhs e Bh) e horizontes não espódicos (A, AE e E) (Figura 15). A relação La/Lu (Tabela 8) indica que não houve um enriquecimento expressivo em relação aos elementos terras raras da superfície para a subsuperfície, fato que pode estar relacionado com a ausência de argila nos solos estudados, já que estas possuem grande influência na adsorção dos ETR nos solos (GONÇALVES, 2016).

Figura 15 - Distribuição dos valores de Elementos Terras Raras normalizados para a Crosta Continental Superior para os horizontes espódicos (a) e não espódicos (b).



Foram encontradas anomalias negativas (menores que 1) tanto para o cério quanto para o európio em todos os horizontes avaliados (Tabela 8). Esses dois elementos são os únicos ETR que podem ser encontrados em estados de oxidação diferentes nos solos, e com isso, podem apresentar comportamentos diferentes em função desses estados (VERMEIRE et al., 2016). A perda e o enriquecimento do Ce e do Eu acontecem em decorrência da mobilidade e a partir de mudanças dos estados de oxidação desses elementos ao longo do tempo, ocorridas em função das condições do solo, sejam elas oxidantes e redutoras (SEMHI; CHAIDHURI; CLAUER, 2009).

As anomalias do Ce e do Eu indicam que os solos estudados não apresentaram comportamentos muito distintos em função do processo pedogenético, porém, isto está inteiramente relacionado com o material de origem dos solos, que quanto mais ricos em ETR,

maior a expressão de anomalias (GONÇALVES, 2016; WANG e LIANG, 2016). Além disso, tem-se maior disponibilidade de Ce e La, bem como os ETRs em geral, em solos ricos em Fe e Mn sob condições oxidativas, já que os ETR de valência 3+ e 2+ coordenam-se com hidroxilas (OH-) na superfície de óxidos de Fe e Mn, facilitando a adsorção dos ETRs (LIANG; LI; WANG, 2014).

As anomalias do Ce e do Eu indicam que os solos estudados não apresentaram comportamentos muito distintos em função do processo pedogenético, porém, isto está inteiramente relacionado com o material de origem dos solos, que quanto mais ricos em ETR, maior a expressão de anomalias (GONÇALVES, 2016; WANG e LIANG, 2016). Além disso, tem-se maior disponibilidade de Ce e La, bem como os ETRs em geral, em solos ricos em Fe e Mn sob condições oxidativas, já que os ETR de valência 3+ e 2+ coordenam-se com hidroxilas (OH-) na superfície de óxidos de Fe e Mn, facilitando a adsorção dos ETRs (LIANG; LI; WANG, 2014).

As relações La/Gd, La/Yb e Gd/Lu também foram muito baixas para todos os horizontes e perfis avaliados, o que também está relacionado com a pobreza do material de origem em questão. Vale ressaltar que a natureza quartzosa do material de origem afeta diretamente esses aspectos pois as concentrações dos ETRs nos solos são regidas pela quantidade desses elementos no material de origem, quantidade de matéria orgânica e grau de intemperismo dos solos (TYLER, 2004, HU et al., 2006).

Tabela 8 - Anomalias e relações entre os Elementos Terras Raras nos horizontes estudados.

Horizontes	Prof. (cm)	$\frac{\sum \text{ETR}}{\text{-----mg kg}^{-1}\text{-----}}$	Ce/Ce*	Eu/Eu*	La/Gd	La/Lu	La/Yb	Gd/Lu
<b>PERFIL 1 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Hidromórfico arênico</b>								
A	0 – 05	16.96	0.16	0.14	0.86	0.27	0.28	0.32
AE	05 – 32	5.06	0.11	0.09	0.06	0.01	0.01	0.21
Bs1	32 – 45	7.66	0.09	0.1	0.29	0.07	0.07	0.24
Bh1	58 – 68	11.41	0.09	0.13	0.4	0.16	0.14	0.4
<b>PERFIL 2 – ESPODOSSOLO FERRI – HUMILÚVICO Órtico arênico</b>								
A1	0 – 11	6.32	0.09	0.05	0.42	0.11	0.09	0.25
AE	28 – 44	6.59	0.23	0.1	0.05	0.02	0.02	0.42
E1	44 – 71	5.99	0.18	0.1	0.05	0.02	0.02	0.47
Bhs1	171 – 183	7.8	0.08	0.11	0.38	0.19	0.13	0.51
<b>PERFIL 3 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO Órtico dúrico</b>								
A1	0 – 12	12.42	0.14	0.09	0.37	0.18	0.15	0.49
Bs1	74 – 99	14.64	0.09	0.12	0.68	0.24	0.25	0.35
Bsm	167+	27.68	0.16	0.17	1.08	0.42	0.36	0.39
<b>PERFIL 4 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO Órtico espessarênico</b>								
A1	0 – 07	4.27	0.09	0.08	0.08	0.02	0.01	0.18
E	160 – 140	14.09	0.29	0.12	0.18	0.08	0.05	0.42
Bs1	140 – 166	6.51	0.09	0.06	0.18	0.03	0.03	0.16
<b>PERFIL 6 – ESPODOSSOLO FERRI – HUMILÚVICO</b>								
Bhs	–	7.82	0.09	0.07	0.35	0.15	0.13	0.42
Bs1	–	6.61	0.11	0.11	0.04	0.01	0.01	0.15
Bs2	–	7.09	0.07	0.12	0.1	0.02	0.02	0.15
Bh	–	4.53	0.10	0.08	0.08	0.02	0.02	0.25
<b>PERFIL 7 – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO Hidromórfico arênico</b>								
A1	0 – 09	26.92	0.18	0.16	1.38	1.3	1.12	0.94
E	40 – 52	6.2	0.07	0.11	0.3	0.15	0.26	0.51
Bs1	66 – 93+	6.53	0.09	0.07	0.29	0.13	0.22	0.44

#### **4.7 Datação dos sedimentos arenosos dos Espodossolos obtidas por Luminescência Opticamente Estimulada (LOE)**

As idades obtidas para os sedimentos arenosos que compõem os horizontes submetidos a datação indicam que a maioria é de origem pleistocênica (Tabela 9), corroborando com o visto por Sousa et al. (2012). Os materiais analisados nos horizontes Bs1/Bs2 e Bh1, do P1 e A2, do P3, apresentaram idades inferiores em relação ao encontrado para os demais horizontes, indicando que ali, são sedimentos mais recentes, como o observado por Silva et al (2020) ao datarem areia do horizonte E de dois perfis de Espodossolos classificados na região.

Os campos de dunas fixas e móveis na região dos Lençóis Maranhenses são registros de grande importância no que se refere ao estudo de mudanças climáticas e eustáticas que ocorreram durante o período Quaternário no Brasil, conforme mencionado por Santos (2008). Considera-se que durante um período compreendido entre 3.000 e 4.400 anos AP tenha ocorrido uma grande atividade eólica na região, que pode ter sido interrompida bruscamente devido à transição de um clima mais seco para um clima mais úmido, o que resultou no processo de fixação das referidas dunas (SIFFEDDINE et al., 2003). A idade referente ao material do horizonte A3 do perfil P3 (2.600 anos AP), é coerente com as amostras 03, 13 e 14 (3.840, 3.600 e 2.730 anos AP) registradas no trabalho de Santos (2008).

Siffedine et al. (2003), a partir de análises geocronológicas de sedimentos em um lago entre as dunas fixas, definiram nove fases diferentes a respeito das condições climáticas pretéritas da região. A idade do material amostrado no horizonte Bs1/Bs2 do P1 (7.300 anos AP) se enquadra em um período onde o clima estava úmido, permitindo a fixação das dunas por vegetação, mas ainda assim, com intervalos secos consideráveis, que permitia que as dunas adentrassem o continente. Já a idade do Bh1, um pouco mais antiga (8.900 anos AP), está relacionada com um período bem seco, com um aumento lento de umidade, ocorrido em uma época coincidente ao máximo transgressivo do nível do mar, que subiu cerca de  $3,5 \pm 1$  metros do que se tem nos dias atuais (SIFFEDDINE et al., 2003; SANTOS, 2008).

Tabela 9 - Dados de Luminescência Opticamente Estimulada (LOE) para 12 horizontes dos solos estudados.

Perfil	Horizontes	Prof. (cm)	Dose acumulada LOE (Gy)	Taxa de dose anual ( $\mu\text{Gy/ano}$ )	Idade LOE (anos)
P1	Bs1/Bs2	52	$2.8016 \pm 0.1224$	$385 \pm 19$	$7.300 \pm 500$
	Bh1	63	$3.9984 \pm 0.2448$	$447 \pm 20$	$8.900 \pm 700$
P2	Bhs1	78	$6.0996 \pm 0.3536$	$354 \pm 18$	$17.200 \pm 1.300$
P3	A2	40	$1.03224 \pm 0.02584$	$403 \pm 19$	$2.600 \pm 100$
	Bs3	137	$8.67 \pm 0.4012$	$391 \pm 17$	$22.200 \pm 1.400$
	Bsm	177	$90.357 \pm 7.499$	$953 \pm 24$	$94.800 \pm 8.200$
P4	Bs2	180	$6.6164 \pm 0.3468$	$354 \pm 16$	$18.700 \pm 1.300$
P5	Bs	130	$9.962 \pm 0.2312$	$569 \pm 20$	$17.500 \pm 700$
P6	Bhs	250	$4.2024 \pm 0.2448$	$276 \pm 12$	$15.200 \pm 1.100$
	Bs1	300	$4.9572 \pm 0.2788$	$282 \pm 14$	$17.600 \pm 1.300$
	Bs2	360	$19.0128 \pm 0.3944$	$374 \pm 13$	$50.800 \pm 2.000$
	Bh	400	$17.646 \pm 0.4624$	$307 \pm 13$	$57.600 \pm 2.900$
P7	-	-	-	-	-

Tais eventos foram responsáveis por disponibilizar sedimentos arenosos sem coesão na costa marítima, que em função do clima mais seco contínuo ou em alguns períodos e da ação eólica mais intensa, foram retrabalhados e alimentaram o campo de dunas mais interiorizado nos Lençóis Maranhenses. Sawakuchi et al. (2003) comentam que os fatores climáticos, principalmente a frequência de chuvas e a velocidade dos ventos, são os condicionantes do transporte eólico e eustático dos sedimentos arenosos que compõem os campos de dunas, bem como da disponibilidade desses sedimentos para transporte.

A maioria dos horizontes espódicos dataram entre um período de 17.000 e 20.000 anos AP (Tabela 9), resultados que se assemelham com o visto por Coelho (2008) ao estudar Espodossolos no litoral de São Paulo, cujo idades coincidem com o final do período Pleistoceno, durante a última glaciação. Neste período, o nível do mar regrediu de forma máxima, e é possível que os sedimentos que compõem tais horizontes espódicos tenham se estabilizado nesta época, e no período interglacial subsequente, a pedogênese deve ter sido mais intensa devido à disposição de condições inerentes à podzolização, como alta precipitação,

temperaturas mais amenas, material de origem pobre e crescimento de espécies vegetais com baixa produção de biomassa.

O perfil 6 se encontra localizado em um barranco as margens do rio Piriá, que devido a sua proximidade com o mar, possui grande influência da maré. Aqui, tem-se que a deposição de sedimentos arenosos aconteceu em decorrência do corpo hídrico, que aumentou e diminuiu seu nível ao longo do tempo, de acordo com as movimentações eustáticas. A variação de idade para cada amostra coletada indica que as deposições ocorreram em épocas diferentes, e considerando as características de cada um dos horizontes, pode-se inferir que o tempo entre as sedimentações foi suficiente para que os materiais mais antigos sofressem pedogênese até eventos seguintes, que viriam a depositar os sedimentos mais recentes.

Os resultados obtidos a partir da datação da amostra Bsm, do Perfil 3, foi o mais atípico de todo o material analisado, com cerca de 94.800 anos, totalmente discrepante com o verificado para os outros horizontes, o que levanta o questionamento quanto à caracterização desse horizonte. Em sua tese, Fortunato (2004) levanta a hipótese de que tais horizontes endurecidos sejam na verdade, espessas duricrostras preexistentes que fazem parte do grupo Barreiras e foram recobertas por material sedimentar pleistocênico e holocênico. Estas duricrostras seriam as responsáveis por manter o lençol freático suspenso, possibilitando assim condições pedogenéticas inerentes à formação dos Espodossolos encontrados nos Tabuleiros Costeiros.

Fortunato (2004) relata também que, mesmo apresentando características inerentes aos horizontes espódicos, as duricrostras não seriam o material de origem dos Espodossolos da região. Tais características (cor, acúmulo iluvial de complexos organometálicos, valores altos de Fe e Al etc.) teriam sido adquiridas ao longo do tempo por meio da lenta absorção dos compostos iluviais, gerados a partir do intenso processo de podzolização. No entanto, fica difícil afirmar se o material encontrado no P3 é realmente um horizonte cimentado ou um material de origem recoberto ao longo dos anos, tendo em vista que não foi possível aprofundar a escavação e coletar material suficiente para análises, além disso, em nenhum dos outros perfis descritos foi encontrado algo semelhante, o que abre a possibilidade de aprofundar pesquisas em relação a esse material na região.

## 5 CONCLUSÕES

Apesar de não reconhecidos nos levantamentos de solos do estado do Maranhão, os Espodosolos ocupam áreas expressivas em áreas de restinga dos Lençóis Maranhenses, conforme constatado por ocasião da viagem de coleta.

Os Espodosolos caracterizados apresentaram uma vasta diferenciação morfológica, sobretudo quanto à cor, organização da sequência de horizontes, tendo como característica comum a textura arenosa e distrofia.

O alumínio é o principal íon ligante nos complexos organometálicos presentes no processo de podzolização desses solos conforme indicam os resultados obtidos pelos diversos extratores. O ferro foi de menor efeito nesse aspecto.

As formas de alumínio de menor cristalinidade (Al-oxalato e Al-pirofosfato) são as principais responsáveis pela adsorção e fósforo nos horizontes espódicos dos solos estudados. Não se descarta, também, uma possível ação da calcita constatada na fração argila na precipitação do fosfato.

Os horizontes espódicos apresentaram predomínio de caulinita e calcita na fração argila. A presença de calcita, pouco esperada, provavelmente deposição de bioclastos junto com os sedimentos arenosos que deram origem a estes solos.

A densidade do extrato de oxalato de amônio foi maior do que 0,25, valor utilizado pela Soil Taxonomy na definição de *spodic horizon*. A exceção ficou por com o solo P4. Isto indica que este índice não tem aplicação generalizada para os solos do presente estudo e quiçá do Brasil.

A datação por LOE dos horizontes B espódicos dos solos estudados indicam idade pleistocênica, e encontram-se entre 8.900 e 94.800 anos. É interessante destacar a variabilidade dos valores obtidos em horizontes B espódicos do P3 (Bs1 - 22.200 anos; Bsm - 94.800 anos) e P6 (Bhs - 15.200 anos; Bs1 - 17.600 anos; Bs2 - 50.800 anos; Bh - 57.600 anos), indicando clara ocorrência de Espodosolos poligenéticos na área estudada

As concentrações dos elementos terras raras foram consideravelmente baixas, não sendo, assim, um bom critério de diferenciação entre os solos estudados.

## 6 REFERÊNCIAS

- ADAMIEC, G.; AITKEN, M.J. Dose-rate conversion factors: update. **Ancient TL** 16, 37- 50. 1998.
- AIDE M. T.; AIDE C. Rare Earth Elements: Their Importance in Understanding Soil Genesis. **Soil Science**. 2012. 1–11.
- AITKEN, M. J. **An introduction to optical dating**: The dating of Quaternary sediments by the use of photon-stimulated luminescence. xi. New York: Oxford Science publications, 1998. 267 p.
- AITKEN, M. J. Thermoluminescence dating: Past progress and future trends. **Nuclear Tracks and Radiation Measurements**, v. 10, n. 1–2, p. 3–6, jan. 1985.
- ALSALAM, O.; KADHEM, A. Using Rare Earth Elements as an Indicator of Soil Formation. **Int. J. of Aquatic Science**, v. 12, n. 2, p. 5276-5284, 2021.
- AMARAL, Y. T. **Avaliação dos impactos antropogênicos sobre a estrutura da paisagem do Parque Nacional dos Lençóis Maranhenses**. 2018. Dissertação (Mestrado em Biodiversidade e Conservação) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, MA. 2018.
- AMARAL, Y. T.; DOS SANTOS, E. M.; RIBEIRO, M. C.; BARRETO, L. Landscape structural analysis of the Lençóis Maranhenses national park: Implications for conservation. **Journal for Nature Conservation**, v. 51, p. 125725, 2019.
- ANDERSON, H. A.; BERROW, M. L.; FARMER, V. C.; HEPBURN, A.; RUSSEL, J. D.; WALKER, A. D. A reassessment of podzol formation processes. **Journal of Soil Science**, 1982. v.33, p.125-136.
- ANDRIESSE, J.P. A study of the environment and characteristics of tropical podzols in Sarawak (East-Malaysia). **Geoderma**, Amsterdam, 1969. v.2, p.201-227.
- AQUINO, A. de. **Datação por Luminescência Opticamente Estimulada (LOE) e por <sup>14</sup>C de materiais de uma toposequência de solos na Serra do Espinhaço Meridional – MG: abordagem paleoambiental**. 2013. Tese (Doutorado em Geografia) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, SP, 2013.
- ARANHA, L.G.F.; LIMA, H.P.; SOUZA, J.M.P.; MAKINO, R.K. 1990. Origem e evolução das bacias de Bragança-Viseu, São Luís e Ilha Nova. In: RAJA GABAGLIA, G.P.; MILANI, E.J. (coordenadores) **Origem e evolução de bacias sedimentares**. PETROBRAS: Rio de Janeiro.
- ARAÚJO, J. V.; VIEIRA, L. S.; ARAÚJO, M. P.; MARTINS, J. S. Levantamento exploratório de solos da folha SA. 23, São Luís e parte da folha SA. 24 Fortaleza. **Projeto RADAM. Levantamento de Recursos Naturais. Brasil, Departamento Nacional de Produção mineral**. Rio de Janeiro, v. 3, p. 136, 1973.
- BARBIERI, D.M.; MARQUES JÚNIOR, J.; ALLEONI, L.R.F.; GARBUIO, F.J.; CAMARGO, O.A. Hillslope curvature, clay mineralogy, and phosphorus adsorption in an Alfisol cultivated with sugarcane. **Scientia Agricola**, 66:819-826, 2009.

BARDY, M.; FRITSCH, E.; DERENNE, S.; ALLARD, T.; NASCIMENTO, N.; BUENO, G. T. Micromorphology and spectroscopic characteristics of organic matter in waterlogged podzols of the upper Amazon basin. **Geoderma**, Amsterdam, v. 145, 2008. p. 222-230.

BARRETO, A. M. F.; SUGUIO, K.; BEZERRA, F. H. R.; TATUMI, S. H.; YEE, M.; GIANNINI, P. C. F. Geologia e geomorfologia do quaternário costeiro do estado do Rio Grande do Norte. **Revista do Instituto de Geociências**, São Paulo, v.4, n. 2, p. 1-12, 2004.

BARROSO, S. H. **Mineralogia e geoquímica de solos magnéticos desenvolvidos de rochas tufíticas de Minas Gerais**. 2021. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 2021.

BRAUN, J. J.; PAGEL, M.; MULLER, J. P.; BILONG, P.; MICHARD, A.; GUILLET, B. Cerium anomalies in lateritic profiles. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 54, p. 781-795, 1990.

BRAVARD, S.; RIGHI, D. Characterization of fulvic and humic acids from an oxisol spodosol toposequence of Amazonia, Brazil. **Geoderma**. 1991;48:151–162.

BRILHANTE, S. A. **Geoquímica de elementos terras raras em solos da Bacia do Cabo, nordeste do Brasil**. 2018. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, PE. 2018.

BUSO JUNIOR, A. A. **Dinâmica dos Espodossolos, da vegetação e do clima durante o Quaternário tardio na região nordeste do estado do Espírito Santo**. 2015. Tese (Doutorado Ciências – Energia Nuclear na Agricultura e no Ambiente) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2015.

BUURMAN, P.; JONGMANS, A. G. Podzolisation and soil organic matter dynamics. **Geoderma**, Amsterdam, v. 125, 2005. p. 71-83.

BUURMAN, P.; SCHELLEKENS, J.; FRITZE, H.; NIEROP, K.G.J. Selective depletion of organic matter in mottled podzol horizons. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 39, 2007. p. 607-621.

BUURMAN, P.; VIDAL-TORRADO, P.; LOPES, J. M. The Podzol Hydrosequence of Itaguapé (São Paulo, Brazil). 2. Soil Organic Matter Chemistry by Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry. **Soil Science Society of America Journal**, v. 77, n. 4, p. 1307-1318, 2013.

BUURMAN, P.; VIDAL-TORRADO, P.; MARTINS, V. M. The podzol hydrosequence of Itaguapé (São Paulo, Brazil). 1. Geomorphology and interpretation of profile morphology. **Soil Science Society of America Journal**, v. 77, n. 4, p. 1294-1306, 2013.

CAO, X.; WU, P.; CAO, Z. Element geochemical characteristics of a soil profile developed on dolostone in central Guizhou, southern China: implications for parent materials. **Acta Geochimica**, Guiyang, Guizhou Province, v. 35, n. 4, p. 445–462, 2016.

CARMO, L. S. do. F. **Importância das radiações nucleares nas datações arqueológicas e geológicas - Aplicação à datação de sedimentos de Cabo Frio**. 2020. Tese (Doutorado em Ciências – Tecnologia nuclear) – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2020.

CARNEIRO FILHO, A.; TATUMI, S. H.; YEE, M. Dunas fósseis na Amazônia. **Ciência Hoje-SBPC**, v. 191, p. 24-29, 2003.

CARPENTER, D.; BOUTIN, C.; ALLISON, J. E.; PARSONS, J. L.; ELLIS, D. M. Uptake and effects of six rare earth elements (REEs) on selected native and crop species growing in contaminated. **Plos One**, v. 10, p. 6, 2015.

CARVALHO, V. S. de. Caracterização e classificação de Espodosolos nos estados da Pernambuco e Paraíba. 2011. Tese (Doutorado Ciências do Solo) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, PE, 2011.

CARVALHO, V. S.; RIBEIRO, M. R.; SOUZA, V. S. Caracterização de Espodosolos dos estados da Paraíba e do Pernambuco, Nordeste do Brasil. **R Bras Ci Solo**. 2013;37:1454–1463.

CHARALAMPIDES, G.; VATALIS, K. I. Global Production Estimation of Rare Earth Elements and Their Environmental Impacts on Soils. **Journal of Geoscience and Environment Protection**, v. 03, n. 08, 2015. p. 66-73.

CHEN, R.; PAGONIS, V. Optically Stimulated Luminescence (OSL). In: CHEN, R.; PAGONIS, V. (Ed.). **Thermally and Optically Stimulated Luminescence: A simulation approach**. Nova Jersey: John Wiley & Sons., 2011. cap. 7, p. 143 – 192.

CHILDS, C.W.; PARFITT, R.L.; LEE, R. Movement of aluminium as an inorganic complex in some podzolised soils, New Zealand. **Geoderma**, 1983. v. 29, p.139-155.

CIDU, R.; ANTISARI, L. V.; BIDDAU, R.; BUSCAROLI, A.; CARBONE, S.; DA PELO, S.,; ZANNONI, D. Dynamics of rare earth elements in water–soil systems: The case study of the Pineta San Vitale (Ravenna, Italy). **Geoderma**, v. 193, p. 52-67, 2013.

COELHO, M. R. **Caracterização e gênese de Espodosolos da planície costeira do Estado de São Paulo**. 2008. Tese (Doutorado em Agronomia - Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, SP, 2008.

COELHO, M. R.; MARTINS, V. M.; VIDAL-TORRADO, P.; SOUZA, C. R. D. G.; PEREZ, X. L. O.; VÁZQUEZ, F. M. Relação solo-relevo-substrato geológico nas restingas da planície costeira do estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 833-846, 2010.

COMPTON, JOHN S.; WHITE, RICHARD A.; SMITH, Meris. Rare earth element behavior in soils and salt pan sediments of a semi-arid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. **Chemical Geology**, v. 201, n. 3-4, p. 239-255, 2003.

CORRÊA, M. M.; KER, J. C.; ARAÚJO FILHO, J. C. D.; CAMÊLO, D. D. L. Formas de ferro, silício e, ou, alumínio na gênese de fragipãs e horizontes coesos dos tabuleiros costeiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, p. 940-949, 2015.

CORRÊA, M. M.; MOREAL, A. M.; KER, J. C.; CARVALHO FILHO, A. Avaliação de critérios de classificação de Espodosolos do Pantanal Matogrossense e de Tabuleiros Costeiros relacionados ao Grupo Barreiras. **Congresso Bras. Ci. Solo**. Brasília, 1999.

CRUZ, A. B. de S. **Relações pedogênese, material de origem e mudanças climáticas do Quaternário em área de transição floresta-savana em Roraima**. 2019. Tese (Doutorado em Agronomia - Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, SP, 2019.

CUNHA, P. P. Importância da datação por luminescência em estudos de Geomorfologia e de Geologia do Quaternário. In: **Actas do V Congresso Nacional da Geomorfologia Portuguesa**. 2010. p. 8-11.

DANTAS, M. E.; SHINZATO, E.; BANDEIRA, I. C. N.; SOUZA, L. V.; RENK, J. F. C. Compartimentação geomorfológica do estado do Maranhão. In: BANDEIRA, I.C.N. (ed.). **Geodiversidade do estado do Maranhão**. (cap. 3). Teresina/PI. CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 2013. p.31-62.

DAVRANCHE, M.; GRYBOS, M.; GRUAU, G.; PÉDROT, M., DIA, A.; MARSAC, R. Rare Earth element patterns: A tool for identifying trace metal sources during wetland soil reduction. **Chemical Geology**, v. 284, n. 1-2, p. 127-137, 2011.

DeCONINCK, F. Major mechanisms in formation of spodic horizons. **Geoderma**, 1980. v. 24, p. 101-128.

DREES, L.R; WILDING, L.P; SMECK, N.E; SENKAYI, A.L. Silica in soils: Quartz and disordered Silica Polymorphs. In: DIXON, J.B; WEED, S.B. **Minerals in soil environments**. 2nd ed. Madison: SSSA. 1989. p. 913-974.

DRIESSEN, P.M.; DUDAL, R. **Lectures notes on the Geography, Formation, Properties and use of the major soils of the world**. Wageningen: Agricultural University, 1989. p.259-271.

DUCHAUFOR, P. **Pedology**; Pedogenesis and classification. Translated by TR Paton. 1982.

DUCHAUFOR, P.; SOUCHIER, B. Roles of iron and clay in genesis of acid soils under a humid, temperate climate. **Geoderma**.;20:15–26. 1978

EMBRAPA. SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. dos; OLIVEIRA, V. A.; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A.; ARAÚJO FILHO, J. C.; OLIVEIRA, J. B.; CUNHA, T. J. F. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5. ed. rev. ampl. Brasília, DF: Embrapa, 2018. 353 p.

EMBRAPA. TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. (Ed.). **Manual de métodos de análise de solo**. 3. ed. rev. e ampl. Brasília, DF: Embrapa, 2017. 573 p.

ESPINEL-ARIAS, V. **Eolianitos Quaternários do Nordeste do Brasil**. 2021. Tese (Doutorado em Ciências - Geotecnia e Geociências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2021.

ESTADOS UNIDOS. Department of Agriculture. Natural Resources Conservation Service. Soil Survey Staff. **Soil taxonomy**: a basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. 2nd ed. Washington, DC, 1999. 869 p.

FARMER, V. C.; RUSSELL, J. D.; BERROW, M. L. Imogolite and proto-imogolite allophane in spodic horizons: evidence for a mobile aluminium silicate complex in podzol formation. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 31, 1980. p. 673-684.

FARMER, V. E.; FRASER, A. R. Chemical and colloidal stability of sols in the  $Al_2O_3$ - $Fe_2O_3$ - $SiO_2$ - $H_2O$  system: Their role in podzolization. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 33, 1982. p. 737-742.

FARMER, V.C.; RUSSEL, J.D.; SMITH, B.F.L. Extraction of inorganic forms of traslocated Al, Fe and Si from a Podzol Bs horizon. **Jounal of Soil Science**, v.34, p.571- 576. 1983.

FEIJÓ, F. J. **Bacia de Barreirinhas**. Rio de Janeiro: Boletim de Geociências da PETROBRÁS, n. 1, v. 8, p. 103-109, 1994.

FILIZOLA, H.F.; LAMOTTE, M.; FRITSCH, E.; BOULET, R.; ARAÚJO FILHO, J. C.; SILVA, F. B. R.; LEPRUN, J. C. Os fragipãs e duripãs das depressões dos tabuleiros costeiros do nordeste brasileiro: uma proposta de evolução. In: Seção V - Gênese , Morfologia E Classificação Do Solo Dos Tabuleiros Costeiros Do Nordeste. **R Bras Ci Solo**. 2001;25:947–963.

FORTUNATO, F.F. **Sistemas pedológicos nos Tabuleiros Costeiros do litoral norte do estado da Bahia**: Uma evolução controlada por duricrostras preexistentes, neotectônica e mudanças paleoclimáticas do Quaternário. 2004. Tese (Doutorado em Geologia) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2004.

GALBRAITH, R. F.; ROBERTS, R. G. Statistical aspects of equivalent dose and error calculation and display in OSL dating: An overview and some recommendations, **Quaternary Geochronology**, v.11 p. 1-27, 2012.

GARCIA-RODEJA, E.; NÓVOA, J. C.; PONTEVEDRA, X.; MARTINEZ CORTIZAS, A.; BUURMAN, P. Aluminium fractionation of European volcanic soils by selective dissolution techniques. **Catena**, v. 56, n. 1-3, p. 155-183, 2004.

GASTÃO, F. G. C.; MAIA, L. P. O uso de dados da missão SRTM e sedimentológicos nos estudos de Geomorfologia e padrões de drenagem na região dos Lençóis Maranhenses. **Revista Brasileira de Cartografia**, 62(2), 2010. p. 155-168.

GASTÃO, F. G.C.. **Caracterização dos Lençóis Maranhenses e dunas inativas (fósseis): implicações paleoambientais**. 2010. Tese (Doutorado em Ciências Marinhas Tropicais) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2010.

GLINKA, K. D. Soils of Russia and Adjacent Countries. **State Publ. House**. 1923.

GOMES, F. H. **Gênese e classificação de solos sob vegetação de restinga na Ilha do Cardoso-SP**. 2005. Tese (Doutorado em Agronomia - Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, SP, 2005.

GOMES, F. H.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F.; SOUZA JÚNIOR, V. S. D.; PEREZ, X. L. O. Solos sob vegetação de restinga na Ilha do Cardoso (SP): II-Mineralogia das frações silte e argila. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31., p. 1581-1589. 2007b.

GOMES, F. H.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F.; SOUZA JÚNIOR, V. S. D.; PEREZ, X. L. Solos sob vegetação de restinga na Ilha do Cardoso (SP): I-Characterização e classificação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p. 1563-1580, 2007a.

GOMES, J.B; RESENDE, M.; REZENDE, S.B.; MENDONÇA, E. S. Solos de três áreas de restinga. I. Morfologia, caracterização e classificação. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 33, p.1907-1919, 1998.

GOMES, M. B. **Datação de conchas e sedimentos correlacionados à flutuação do mar na região de Búzios, RJ**. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciências – Tecnologia nuclear) – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2020.

GONÇALVES, R. A.; LEHUGEUR, L. G. O.; CASTRO, J. W. A.; PEDROTO, A. E. S. Classificação das feições eólicas dos Lençóis Maranhenses - Maranhão - Brasil. *Mercator*, 2(3), **Revista de Geografia** – UFC, 2003. p. 100-112.

GONÇALVES. D. A. M. **Metais e elementos terras raras em solos da Amazônia Oriental**. 2016. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Federal Rural da Amazônia, Belém, PA, 2016.

HU, Z.; HANEKLAUS, S.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. Rare Earth Elements in Soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 37, n. 9-10., p. 1381-1420. 2006

Huang, C.; Gong, Z.T. Geochemical implication of rare earth elements in process of soil development. **Journal of Rare Earths** 19 (1), 57–62. 2001.

IBGE. **Pedologia**. Mapa Exploratório de Solos do estado do Maranhão. Coordenação de Recursos Naturais e Estudos Ambientais. Rio de Janeiro. Mapa colorido, escala 1: 400.000. 2011.

ISBELL, R. F. **The Australian soil classification**. Collingwood: CSIRO, 143 p. (Australian soil and land survey handbook series, 4). 1996.

IUSS WORKING GROUP WRB. **World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015**. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. Rome: FAO, 2015. 192 p. (World Soil Resources Reports, 106). **Disponível em:** <https://www.fao.org/3/i3794en/i3794en.pdf>. Acesso em: 13 mai. 2022.

JACOMINE, P. K. T. (coord.). **Levantamento exploratório-reconhecimento de solos do Estado do Maranhão**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS/SUDENE-DRN, 1986. 2 v. (EMBRAPA-SNLCS. Boletim de pesquisa, 35; SUDENE-DRN. Recursos de solos, 17). Disponível em: <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/62683/1/CNPS-BOL.-PESQ.-35-86.pdf>. Acesso em: 10 ago. 2020.

JANSEN, B.; NIEROP, K. G. J.; VERSTRATEN, J. M. Mechanisms controlling the mobility of dissolved organic matter, aluminium and iron in podzol B horizons. **European Journal of Soil Science**, v. 56, n. 4, p. 537-550, 2005.

JONES, H. T.; WILLCOX, J. S. Studies in soil genetics. I. **J. Soc. Chem. Indust.**, v. 48, 1929. p. 304-308.

KLINGE H. Podzol soils in the amazon basin. 1965;16.

LAVEUF, CÉDRIC; CORNU, SOPHIE. A review on the potentiality of rare earth elements to trace pedogenetic processes. **Geoderma**, v. 154, n. 1-2, p. 1-12, 2009.

LIANG, T.; LI, K.; WANG, L. State of rare earth elements in different environmental components in mining areas of China. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 186, p. 1499–1513, 2014.

LUNDSTRÖM, U. S. The role of organic acids in the soil solution chemistry of a podzolized soil. **Journal of Soil Science**, v. 44, n. 1, p. 121-133, 1993.

SAMBATTI, J.A.; COSTA, A.C.S.; MUNIZ, A.S.; SENGIK, E.; SOUZA JUNIOR, I.G.; BIGHAM, J.M. Relações entre a substituição isomórfica de Fe por Al e as características químicas e mineralógicas de hematitas sintéticas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 26:117-124, 2002.

LÜNDSTROM, U. S.; VAN BREEMEN, N.; BAIN, D. C. The podzolization process. a review. **Geoderma**, 2000. v. 94, p. 91-107.

LUNDSTRÖM, U. S.; VAN BREEMEN, N.; JONGMANS, A. G. Evidence for microbial decomposition of organic acids during podzolization. **European Journal of Soil Science**, v. 46, n. 4, p. 489-496, 1995.

MARTINEZ, P. H. R. de M. **Relações sedimentologia-geomorfologia hidrologia e seus efeitos na gênese de Espodosolos sob Restinga na Ilha Comprida-SP**. 2015. Tese (Doutorado em Agronomia - Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, SP, 2015.

MARTINEZ, P.; BUURMAN, P.; LOPES-MAZZETTO, J. M.; GIANNINI, P. C. F.; SCHELLEKENS, J.; VIDAL-TORRADO, P. Geomorphological control on podzolisation – An example from a tropical barrier island. **Geomorphology. Elsevier B.V**; 2018;309:86–97.

McKEAGUE, J. A.; DAY, J. H. Dithionite and oxalate. Extratable Fe and Al as Aids in differentiating various classes of soils. **Can. J. Soil Sci.**, 1966. v. 46. p.13-22.

McKEAGUE, J.A.; DeCONINCK, F.; FRANZMEIER, D.P. Spodosols. In: WILDING, L.P.; SMECK, N.E.; HALL, G.F. **Pedogenesis and soil taxonomy. II The soil orders**. Amsterdam: Elsevier, 1983. 410p.

MEHRA, J.P.; JACKSON, M.L. Iron oxids removal from soils and clays by a dithionite citratebicarbonate system buffered with bicarbonate sodium. **Clays Clay Miner**. 1960. v.7, p.317-327.

MENDONÇA, B. A. F. D.; FERNANDES FILHO, E. I.; SCHAEFER, C. E. G. R.; SIMAS, F. N. B.; PAULA, M. D. D. OS SOLOS DAS CAMPINARANAS NA AMAZÔNIA BRASILEIRA: ECOSSISTEMAS ARENÍCOLAS OLIGOTRÓFICOS. **Ciência Florestal**, v. 25, p. 827-839, 2015.

MENDONÇA, B. A. F. de. **Campinaranas amazônicas: pedogênese e relações solo-vegetação**. 2011. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 2011.

MENEZES, A. R. D.; FONTANA, A.; ANJOS, L. H. C. D.; PEREIRA, M. G.; SCHIAVO, J. A. Soils with dark subsurface horizons in saline basins in the Brazilian Pantanal. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 46, 2022

MENEZES, R. H. N. de. Caracterização climática do estado do Maranhão. *In*: SILVA, M. B; LUMBREIRAS, J. F.; COELHO, M. R.; OLIVEIRA, V. A (coord.). **Guia de campo da XIII Reunião Brasileira de Classificação e Correlação de Solos: RCC do Maranhão**. Livro Técnico, Brasília, DF: Embrapa, 2020.

MOKMA, D. L.; EVANS, C. V. Classification of Soils: Spodosols. *In*: SUMNER, M.E. **Handbook of Soil Science**. CRC Press. 1999. p.E-307-E321.

MONTES, C. R.; LUCAS, Y.; PEREIRA, O. J. R.; ACHARD, R.; GRIMALDI, M.; MELFI, A. J. Deep plant-derived carbon storage in Amazonian podzols. **Biogeosciences**, Göttingen, v. 8, , 2011. p. 113-120

MOREAU, A. M. S. D. S.; COSTA, L. M. D.; KER, J. C.; GOMES, F. H. Gênese de horizonte coeso, fragipã e duripã em solos do tabuleiro costeiro do sul da Bahia. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 1021-1030, 2006.

NEVES, F. V. **Análise morfológica da evolução da captura do rio Guaratuba (Bertioga – SP) através da técnica de datação por Luminescência Ópticamente Estimulada (LOE)**. 2012. Dissertação (Mestrado em Geografia Física) – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2012.

OLIVEIRA, A. P. D.; KER, J. C.; SILVA, I. R. D.; FONTES, M. P. F.; OLIVEIRA, A. P. D.; NEVES, A. T. G.. Spodosols pedogenesis under Barreiras formation and sandbank environments in the south of Bahia. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 847-860, 2010.

OLIVEIRA, A. P. Pedogênese de espodosolos em ambientes da Formação Barreiras e de restinga do sul da Bahia. Universidade Federal de Viçosa.; 2007.

OLIVEIRA, J. B. de; JACOMINE, P. K. T.; CAMARGO, M. N. **Classes gerais de solos do Brasil: Guia auxiliar para seu reconhecimento**. Jaboticabal, FUNEP, 1992. 201p.

PAMPLONA, H. R. P. Litoestratigrafia da Bacia Cretácea de Barreirinhas. **Boletim Técnico da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 3, p. 261-290, 1969.

PAYE, H. de S.; de MELLO, J. W.; de MAGALHÃES MASCARENHAS, G. R. L.; GASPARNON, M. Distribution and fractionation of the rare earth elements in Brazilian soils. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 161, p. 27-41, 2016.

PENG, J; DONG, Z. B.; HAN, F. Q.; LONG, H.; LIU, X. J. R package numOSL: numeric routines for optically stimulated luminescence dating. **Ancient TL**, 31(2): 41-48, 2013.

POUPEAU, G.; SOUZA, J. H.; SOLIANI JR, E.; LOSS, E. L. Dating quartzose sands of the Coastal Province of Rio Grande do Sul, Brazil, by thermoluminescence. **Pesquisas em Geociências**, v. 16, n. 16, p. 250-268, 1984.

POZZA, A.A.A.; CURTI, N.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.G.S.M.; COSTA E.T.S.; ZULIANI, D.Q. Adsorção e dessorção aniônicas individuais por gibbsita pedogenética. **Química Nova**, 32:99-105, 2009.

PRESCOTT, J. R.; STEPHAN, L. G. The contribution of cosmic radiation to the environmental dose for thermoluminescence dating. Latitude, altitude and depth dependences, **PACT**, v.21-242 ,6, p.17-25, 1982.

RAMOS, S. J.; DINALI, G. S.; OLIVEIRA, C.; MARTINS, G. C.; MOREIRA, C. G; SIQUEIRA, J. O.; GUILHERME, L. R. G. Rare Earth Elements in the Soil Environment. **Current Pollution Reports**, v. 2, n. 1, 2016. p. 28-50.

REGALI, M.S.P.; UESUGUI, N.; LIMA, E.C. Palinoestatigrafia e paleoambiente da Bacia de Barreirinhas, Maranhão, Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PALEONTOLOGIA, 8. Rio de Janeiro. **DNPM**. Geol. 27, Paleont. Estrat.1985.

RESENDE, M.; CURTI, N.; REZENDE, S. B.; CORRÊA, G. F. **Pedologia: base para distinção de ambientes**. 2 ed. Viçosa, MG: NEPUT, 1997. 367p.

RIGHI, D. Micromorphology of an Oxisol-Spodosol Catena in Amazonia (Brazil). 1984;169–174.

ROSSI, M.; QUEIROZ NETO, J. P. Os solos como indicadores das relações entre sedimentos continentais e marinhos na planície costeira: Rio Guaratuba (SP). **Revista brasileira de ciência do solo**, v. 25, p. 113-120, 2001.

SAATZ, J.; VETTERLEIN, D.; MATTUSCH, J.; OTTO, M.; DAUS, B. The influence of gadolinium and yttrium on biomass production and nutrient balance of maize plants. **Environmental Pollution**, v. 204, p. 32-38, 2015.

SADEGHI, M.; MORRIS, G. A.; CARRANZA, E. J. M.; LADENBERGER, A.; ANDERSSON, M. Rare earth element distribution and mineralization in Sweden: An application of principal component analysis to FOREGS soil geochemistry. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 133, 2013. p. 160 – 75.

SALLUN, A.E.M.; SUGUIO, K; TATUMI, S.H.; YEE, M.; SANTOS, J. BARRETO, A.M.F. Datação absoluta de depósitos quaternários brasileiros por luminescência. **Revista Brasileira de Geociências**, Curitiba v. 37, p. 402-413, 2007.

SANTOS, J. H. S. dos. **Lençóis Maranhenses atuais e pretéritos: um tratamento espacial**. 2008. Tese (Doutorado em Geografia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2008.

SANTOS, R. D. dos; SANTOS, H. G. dos; KER, J. C.; ANJOS, L. H. C. dos; SHIMIZU, S. H. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 7. ed. rev. e ampl. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2015. 101 p.

SAUER, D. et al. **Podzol: Soil of the year 2007. A review on its genesis, occurrence, and functions**. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, out. 2007.

SAWAKUCHI, A. O.; GIANNINI, P. C. F.; MARTINHO, C. T. Episódios de deposição eólica quaternária no litoral centro-sul de Santa Catarina: correlação com variações do nível do mar

baseada em idades TL e LOE. In: IX Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário, Recife-PE. **Anais...** 2003

SCHIAVO, J. A. et al. Genesis and variation spatial of Podzol in depressions of the Barreiras Formation, northeastern Espírito Santo State, Brazil, and its implications for Quaternary climate change. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 98, 1 mar. 2020.

SCHINITZER, M.; SKINNER, S. I. M. Organo-metallic interations in soils.pdf. **Soil Science Society**; 1963. p. 86–93.

SCHOBENHAUS, C.; BRITO NEVES, B. B. de. A geologia do Brasil no contexto da Plataforma Sul-Americana. **Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil. Brasília, CPRM**, p. 5-25, 2003.

SCHWERTMANN, U. Inhibitory effect of soil organic matter on the crystallization of amorphous ferric hydroxide. **Nature**, v.212. p.645–646, 1966.

SCHWERTMANN, U. Use of oxalate for Fe extraction from soils. **Canadian Journal of Soil Science**, 1973. v.53. p.244-246.

SCHWERTMANN, U. Use of oxalate for Fe extraction from soils. **Canadian Journal of Soil Science**, v.53. p.244-246, 1973.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M. Iron oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. (eds). **Minerals in Soil Environments**, 2 ed. Madison, Soil Sci. Soc. of Am., p.379-438. 1989

SEMHI, K.; CHAUDHURI, S.; CLAUER, N. Fractionation of rare-earth elements in plants during experimental growth in varied clay substrates. **Applied Geochemistry**, v. 24, n. 3, p. 447-453, 2009.

SIERRA, M. M. D.; GIOVANELA, M.; PARLANTI, E.; SORIANO-SIERRA, E. J. Fluorescence fingerprint of fulvic and humic acids from varied origins as viewed by single-scan and excitation/emission matrix techniques. **Chemosphere**, Oxford, v. 58, 2005. 715-733.

SIFEDDINE, A.; ALBUQUERQUE, A. L. S.; LEDRU, M. P.; TURCQ, B.; KNOPPERS, B.; MARTIN, L., ... ; BITTENCOURT, A. C. D. S. P. A 21 000 cal years paleoclimatic record from Caçó Lake, northern Brazil: evidence from sedimentary and pollen analyses. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 189, n. 1-2, p. 25-34, 2003.

SILVA, E. A.; GOMES, J. B. V.; ARAÚJO FILHO, J. C. D.; SILVA, C. A.; CARVALHO, S. A. D.; CURI, N. Podzolização em solos de áreas de depressão de topo dos tabuleiros costeiros do Nordeste brasileiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, p. 11-24, 2013.

SILVA, I. R.; SMYTH, T. J.; RAPER, C. D.; CARTER, T. E.; RUFTY, T. W. Differential aluminum tolerance in soybean: An evaluation of the role of organic acids. **Physiologia Plantarum**. 2001. v.112, p.200–210.

SILVA, M. B; LUMBREIRAS, J. F.; COELHO, M. R.; OLIVEIRA, V. A. **Guia de campo da XIII Reunião Brasileira de Classificação e Correlação de Solos: RCC do Maranhão**. Livro Técnico, Brasília, DF: Embrapa, 2020.

SILVA, V. E. Composição lignocelulósica e isotópica da vegetação e da matéria orgânica do solo de uma turfeira tropical. I. Composição florística, fitomassa e acúmulo de carbono. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 37, n. 1, 2013. p. 121-133.

SILVA, Y. J. A. B. da; DO NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; VAN STRAATEN, P.; DE SOUZA JÚNIOR, V. S.; DA SILVA, Y. J. A. B.; DOS SANTOS, C. A.; DO CARMO TREZENA DE ARAÚJO, J. Influence of metaluminous granite mineralogy on the rare Earth element geochemistry of rocks and soils along a climosequence in Brazil. **Geoderma**, v. 306, n. June, p. 28-39, nov. 2017.

SILVA, Y. J. A. B. da; NASCIMENTO, C. W. A. do; SILVA, Y. J. A. B. da; BIONDI, C. M.; SILVA, C. M. C. A. C. Rare Earth Element Concentrations in Brazilian Benchmark Soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, p. 1-13, 2016.

SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; STRAATEN, P. V.; SOUZA JÚNIOR, V. S.; SILVA, Y. J. A. B.; SANTOS, C. A.; ARAÚJO, J. C. T. Influence of metaluminous granite mineralogy on the rare earth element geochemistry of rocks and soils along a climosequence in Brazil. **Geoderma**, v. 306, 2017. p. 28-39.

SMUC, N. R.; DOLENEC, T.; SERAFIMOVSKI, T.; DOLENEC, M.; VRHOVNIK, P. Geochemical characteristics of rare earth elements (REEs) in the paddy soil and rice (*Oryza sativa* L.) system of Kocani Field, Republic of Macedonia. **Geoderma**, v. 183, p. 1-11, 2012.

SOUSA, C. S.; KLEIN, E. L.; VASQUEZ, M. L.; LOPES, E. C. S.; TEIXEIRA, S. G.; OLIVEIRA, J. K. M.; MOURA, E. M.; LEÃO, M. H. B. Mapa geológico e de recursos minerais do estado do Maranhão. In: KLEIN, E. L.; SOUSA, C. S. de (org.). **Geologia e recursos minerais do estado do Maranhão**. Belém, PA: CPRM, 2012. Disponível em: <http://rigeo.cprm.gov.br/xmlui/handle/doc/17861?show=full>. Acesso em: 5 jul. 2022.

STOKES, S. Luminescence dating applications in geomorphological research. **Geomorphology**, v. 29, p. 153 – 171, 1999.

TAN, K. H. The Release of Silicon, Aluminum, and Potassium during Decomposition of Soil Minerals by Humic ACID1. **Soil Science**, v. 129, n. 1, p. 5-11, 1980.

TANG, J.; JOHANNESON, K. H. Adsorption of rare earth elements onto Carrizo sand: Experimental investigations and modeling with surface complexation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 69, n. 22, p. 5247-5261, nov. 2005.

TASSINARI, C.C.G. Tectônica global. In: TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M.C.M. de; FAIRCHILD, T.R.; TAIOLI, F. (Orgs.) **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de Textos, 2000. 568 p. cap. 6. p. 97-112.

TATUMI, S. H.; DA SILVA, L. L., PIRES, E. L., ROSSETTI, D. F.; GÓES, A. M.; MUNITA, C. S. Datação de Sedimentos Pós-Barreiras no norte do Brasil: implicações paleogeográficas. **Brazilian Journal of Geology**, v. 38, n. 3, p. 514-524, 2008.

TROSDTORF JUNIOR, I. ZALÁN, P. V.; de Figueiredo, J. D. J. P.; Soares, E. F. Bacia de Barreirinhas. **Bol. Geociências Petrobrás, Rio J.**, v. 15, n. 2, p. 357-369, 2007.

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems - A review. **Plant and Soil**, Dordrech, v. 267, p. 191–206, 2004.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. **Soil survey laboratory methods manual**. 3.ed. Washington, D.C. USDA, NRCS, NSSC, 1996. 693p. (Soil Survey Investigations Report, 42).

VAN BREEMEN, N.; BUURMAN, P. **Soil Formation**. 2 ed. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht. 2002. 404p.

VAN WAMBEKE, A. **Soils of the tropics – Properties and Appraisal**. New York. McGraw-Hill, Inc. 343p. 1992.

VÁZQUEZ-ORTEGA, A.; PERDRIAL, J.; HARPOLD, A.; ZAPATA-RÍOS, X.; RASMUSSEN, C.; MCINTOSH, J.; SCHAAP, M.; PELLETIER, J. D.; BROOKS, P. D.; AMISTADI, M. K.; CHOROVER, J. Rare earth elements as reactive tracers of biogeochemical weathering in forested rhyolitic terrain. **Chemical Geology**, v. 391, p. 19-32, jan. 2015.

VEIGA JUNIOR, J. P. Programa levantamento geológico básico do Brasil. São Luís NE/SE, folhas SA23-X e SA 23-Z Estados do Maranhão e Piauí. Escala 1:500.000, Brasília: CPRM, 2000.

VILAR, C. C.; COSTA, A. C. S. D.; HOEPERS, A.; SOUZA JUNIOR, I. G. D. Capacidade máxima de adsorção de fósforo relacionada a formas de ferro e alumínio em solos subtropicais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 1059-1068, 2010.

VERMEIRE, M. L.; CORNU, S.; FEKIACOVA, Z.; DETIENNE, M.; DELVAUX, B.; CORNÉLIS, J.T. Rare earth elements dynamics along pedogenesis in a chronosequence of podzolic soils, **Chemical Geology**, 446, , 163-174. 2016.

WANG, C. Extratable Al, Fe and Mn (and Si if desired). In: McKEAGUE, J.A., (ed.) **Manual on Soil Sampling and Methods of Analysis**. 2.ed., Canadian Society of Soil Science., p.98-108, 1978

WANG, C.; McKEAGUE, J. A; KODAMA, H. Pedogenic imogolite and soil environments: case study of Spodosols in Quebec, Canada. **Soil Sci., Soc. Am. Proc.**, 1986. v.50, p.711-718.

WANG, L.; LIANG, T. Anomalous abundance and redistribution patterns of rare earth elements in soils of a mining area in Inner Mongolia, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 11, p. 11330-11338, 2 jun. 2016.

WIECHMANN, H. Stoffverlagerung in Podsolon. **Hohenheimer Arbeiten** 94, Ulmer, Stuttgart. 1978.

WINTLE, A. G.; MURRAY, A. S. A review of quartz optically stimulated luminescence characteristics and their relevance in single-aliquot regeneration dating protocols, **Radiation Measurements**, v. 41 (4), p.369-391, 2006.

WRIGHT, J. R.; SCHNITZER M. Metallo-organic interactions associated with podzolization. **Soil Sci Soc Am J**. 1959;27:171–176.

ZALÁN P. V.; PALAGI, P. R.; SEVERINO, M. C.; MARTINS, F. A. L.; FERREIRA, E. P. Bacias sedimentares brasileiras: Bacia de Barreirinhas. **Phoenix**, v. 6, n. 64, 2004.

## ANEXOS

## Anexo 1 – Datações referentes a classe dos Espodosolos no Brasil.

Solo	Prof. (cm)	Idade (LOE)	Autores
ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Órtico espessarênico	60	33.600 ± 4.500	Coelho, 2008
ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Órtico espessarênico	130	168.000 ± 15.000	
ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Hidromórfico dúrico	105	42.700 ± 3.500	
ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Hidromórfico espessarênico	110	5.100 ± 1.000	
ESPODOSSOLO FERRIHUMILÚVICO Órtico espessarênico	110	6.600 ± 500	
ESPODOSSOLO FERRIHUMILÚVICO Órtico espessarênico	83	7.000 ± 800	
ESPODOSSOLO FERRIHUMILÚVICO Órtico espessarênico	450	13.200 ± 1.900	
ESPODOSSOLO FERRIHUMILÚVICO Órtico espessarênico	50	4.600 ± 1.100	
ESPODOSSOLO FERRIHUMILÚVICO Órtico espessarênico	155	3.200 ± 900	
ESPODOSSOLO FERRIHUMILÚVICO Órtico dúrico	40	280.300 ± 88.200	
ESPODOSSOLO FERRIHUMILÚVICO Órtico dúrico	180	313.100 ± 62.900	
ESPODOSSOLO FERRI-HUMILÚVICO	33	19.336 ± 2.556	Buso Junior, 2015
ESPODOSSOLO FERRI-HUMILÚVICO	85	371.409 ± 76.821	
ESPODOSSOLO FERRI-HUMILÚVICO	32	38.965 ± 7.628	
ESPODOSSOLO FERRI-HUMILÚVICO	138	419.213 ± 68.833	
ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Órtico típico	nd*	13.000 ± 1.700	Cruz, 2019
ESPODOSSOLO FERRI-HUMILÚVICO Hiperespesso típico	nd*	57.300 ± 6.940	
ESPODOSSOLO FERRI-HUMILÚVICO Hiperespesso típico	nd*	43.850 ± 4.090	
ESPODOSSOLO FERRI-HUMILÚVICO Órtico espessarênico	nd*	21.100 ± 1.870	
ESPODOSSOLO FERRILÚVICO Órtico espessarênico	140	6.250 ± 480	Silva et al., 2020
ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Hidromórfico arênico	65	5.450 ± 450	

\*nd = Dado não disponível.

## APÊNDICES

### Apêndice A – Fichas de descrição dos solos em campo.

#### Perfil 01

DATA DA DESCRIÇÃO – 20/09/2021

CLASSIFICAÇÃO – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Hidromórfico arênico

LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO E COORDENADAS – Trincheira situada a 1,4 km da estrada vicinal que dá acesso ao povoado Filomena, município de Morros – MA, cujo a entrada se localiza a 24 km da cede municipal, ao lado esquerdo da MA-402, sentido Barreirinhas – MA. Coordenadas: 02° 50' 05,3" S e 43° 50' 36,6" W, 65 m.

SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL – Topo de outeiro com 2% de declividade

ALTITUDE – 65 m

LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA – Sedimentos arenosos de origem marinha do Quaternário, com retrabalhamento eólico.

MATERIAL ORIGINÁRIO – Sedimentos Holocênicos.

PEDREGOSIDADE – Ausente.

ROCHOSIDADE – Ausente.

RELEVO LOCAL – Plano

RELEVO REGIONAL – plano a suave ondulado

EROSÃO – não aparente

DRENAGEM – Moderadamente a imperfeitamente drenado

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Capão de Restinga, com a presença de plantas de mirim, bacuri, murici, ipirunga, tucum, caju (cajuí).

USO ATUAL – Pastagem extensiva e extrativismo.

CLIMA – Aw' segundo Köppen.

DESCRITO E COLETADO POR – João Carlos Ker, Marlen Barros e Silva e Alex Lalas Silva da Silva.

### DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

- A 0-05 cm, cinzento (10YR 3,5/2 – úmido) e bruno-acinzentado muito escuro (10YR 5.5/1– seco); arenosa, grão simples; solta, não plástica e não pegajosa; transição plana e gradual.
- A/E 05-32 cm, bruno-acinzentado muito escuro (10YR 3/2 – úmido) e bruno acinzentado (10YR 5/2 – seco); arenosa; grãos simples; solta, não plástica e não pegajosa; transição plana e gradual.

- Bs1 32-45 cm, bruno escuro (10YR 3/3 – úmido) e bruno amarelado (10YR 5/4 – seco); arenosa; grãos simples; solta, muito friável; não plástica e não pegajosa; transição plana e gradual.
- Bs2 45-58 cm, bruno-acinzentado muito escuro (10YR 3/2,5 – úmido) e bruno-amarelado-escuro (10YR 4/4); arenosa; grão simples; solta, muito friável; não plástica e não pegajosa; transição plana e clara.
- Bh1 58-68 cm, preto (10YR 2/1 – úmido) e bruno escuro (10YR 3/3 – seco); arenosa; fraca pequena, com blocos subangulares e grãos simples; ligeiramente dura, firme, não plástica e não pegajosa; transição plana e gradual.
- Bh2 68-80 cm, bruno muito escuro (10YR 2/2 – úmido) e bruno-amarelado-escuro (10YR 2/2); arenosa; grão simples; solta, muito friável; não plástica e não pegajosa; transição plana e gradual.
- Bh3 80-95<sup>+</sup> cm, bruno escuro (10YR 3/2,5 – úmido) e bruno-amarelado escuro (10YR 3/4); arenosa; grão simples; solta, muito friável; não plástica e não pegajosa.

**RAÍZES:** Abundantes finas e muito finas, poucas grossas e médias no horizonte A; Muitas finas e muito finas, comuns médias no A/E; Muitas finas e muito finas no Bs1 e Bs2; Comuns finas e muito finas no Bh1 e Bh2; Poucas finas no Bh3.

**POROS:**

**OBSERVAÇÕES:**

- O solo encontrava-se úmido a partir do horizonte Bs1;
- Lençol freático a 140 cm, constatado com o trado holandês;
- Presença de carvão dos horizontes superficiais;
- Restinga com presença de “capim duro”;
- Presença de vários cupinzeiros de coloração escura na área.

## **Perfil 02**

**DATA DA DESCRIÇÃO** – 21/09/2021

**CLASSIFICAÇÃO** – ESPODOSSOLO FERRI-HUMILÚVICO Órtico arênico

**LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO E COORDENADAS** – Trincheira situada a 3,5 km da estrada vicinal que dá acesso ao Atoleiro, município de Morros – MA, cujo a entrada se localiza a cerca 25 km da cede municipal, ao lado direito da MA-402, sentido Barreirinhas – MA. Coordenadas: 2° 51’ 36,8” – 43° 48’ 32,3” 63 m.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** – Topo de outeiro com 2% de declividade

**ALTITUDE** – 63 m

LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA – Sedimentos arenosos de origem marinha do Quaternário, com retrabalhamentos eólicos.

MATERIAL ORIGINÁRIO – Sedimentos Holocênicos.

PEDREGOSIDADE – Ausente.

ROCHOSIDADE – Ausente.

RELEVO LOCAL – Plano

RELEVO REGIONAL – plano a suave ondulado

EROSÃO – não aparente

DRENAGEM – Bem drenado

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Restinga arbórea/arbustiva

USO ATUAL – Capoeira

CLIMA – Aw' segundo Köppen.

DESCRITO E COLETADO POR – João Carlos Ker, Marlen Barros e Silva e Alex Lalas Silva da Silva.

### DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

- A1 0-11 cm, bruno muito escuro (10YR 2/2 – úmido) e cinzento (10YR 6/1); arenosa; grãos simples; solta; não plástica e não pegajosa; transição plana e gradual.
- A2 11-28 cm, bruno muito escuro (10YR 2,5/2 – úmido) e cinzento (10YR 6/1 – seco); arenosa; grãos simples; solta; não plástica e não pegajosa; transição plana e gradual.
- AE 28-44 cm, bruno-acinzentado muito escuro (10YR 3/2 – úmido) e cinzento-brunado-claro (10YR 6/2 – seco); arenosa; grãos simples; solta; não plástica e não pegajosa; transição plana e gradual.
- E1 44-71 cm, bruno-acinzentado-escuro (10YR 4/2 – úmido) e cinzento-rosado (7,5YR 6/1 – seco); arenosa; grãos simples; solta; não plástica, não pegajosa; transição plana e gradual.
- E2 71-116 cm, cinzento-brunado-claro (10YR 6/2 – úmido) e cinzento-rosado (7,5YR 6/1 – seco); arenosa; grãos simples; solta; não plástica, não pegajosa; transição plana e gradual.
- E3 116-171 cm, cinzento-brunado-claro (10YR 6/2 – úmido) e cinzento-rosado (7,5YR 6/1 – seco); arenosa; grãos simples; solta; não plástica, não pegajosa; transição plana e gradual.
- Bhs1 171-183 cm, bruno-avermelhado-escuro (5YR 3/2,5 – úmido) e bruno-avermelhado-escuro (5YR 3/3 – seco); arenosa; fraca em blocos angulares e médias em blocos angulares; macia, muito friável; não plástica e não pegajosa; transição plana e gradual.
- Bhs2 183-195<sup>+</sup> cm, bruno-escuro (7,5YR 3,5/3 – úmido), bruno-escuro (7,5YR 4/3.5 – seco); arenosa; grão simples; solta; não plástica e não pegajosa.

**RAÍZES:** Muitas finas e muito finas e comuns médias no horizonte A1 e A2; Comuns médias e finas no AE e E1; Comuns finas e muito finas e poucas médias no E2; Raras finas e muito finas no E3, Bhs1 e Bhs2.

**POROS:**

**OBSERVAÇÕES:**

- Presença de um pequeno pedado de horizonte plácico descontínuo no topo do horizonte Bhs1;
- Horizonte Bhs se estende até mais de 250 cm, como constatado com o trado holandês;
- Presença de carvão até o horizonte E1;
- Transição E3/Bhs1 plana e ondulada das paredes laterais da trincheira.

**Perfil 03**

**DATA DA DESCRIÇÃO** – 21/09/2021

**CLASSIFICAÇÃO** – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO Órtico dúrico

**LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO E COORDENADAS** – Trincheira situada em área de mata, na propriedade do Sr. “Carangola”, a 650 metros da entrada que dá acesso ao povoado Bom Passar, município de Morros – MA, cujo o acesso se localiza a 34 km da sede municipal, ao lado direito da MA-402, sentido Barreirinhas – MA. Coordenadas: 2° 51’ 36,8” – 43° 48’ 32,3” 63 m.

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL** – Área plana, ocupada por mata ciliar densa

**ALTITUDE** – 63 m

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA** – Sedimentos arenosos de origem marinha do Quaternário, com retrabalhamentos eólicos.

**MATERIAL ORIGINÁRIO** – Sedimentos Holocênicos.

**PEDREGOSIDADE** – Ausente.

**ROCHOSIDADE** – Ausente.

**RELEVO LOCAL** – Plano

**RELEVO REGIONAL** – plano a suave ondulado

**EROSÃO** – não aparente

**DRENAGEM** – Bem drenado

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA** – Restinga arbórea/arbustiva

**USO ATUAL** – Capoeira

**CLIMA** – Aw’ segundo Köppen.

**DESCRITO E COLETADO POR** – João Carlos Ker, Marlen Barros e Silva e Alex Lalas Silva da Silva.

## DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

- O 10-0 cm, bruno-escuro (10YR 3/3 – úmido) e bruno-escuro (7,5YR 4/4 – seco); arenosa, grão simples; solta, não plástica e não pegajosa; transição abrupta, plana e gradual.
- A1 0-12 cm, bruno-escuro (7,5YR 3/2 – úmido) e bruno (7,5YR 5/2 – seco); arenosa, grão simples; solta, não plástica e não pegajosa; transição plana e gradual.
- A2 12-31 cm, bruno-escuro (7,5YR 2,5/2 – úmido) e bruno (7,5YR 5/2,5 – seco); arenosa, grão simples; solta, não plástica e não pegajosa; transição plana e gradual.
- A3 31-55 cm, bruno-escuro (7,5YR 3/2 – úmido) e bruno-claro (7,5YR 6/4 – seco); arenosa, grão simples; solta, não plástica e não pegajosa; transição plana e gradual.
- A4 55-74 cm, bruno-escuro (7,5YR 3/3 – úmido) bruno-claro (7,5YR 6/4 – seco); arenosa, grão simples; solta, não plástica e não pegajosa; transição plana e gradual.
- Bs1 55-99 cm, bruno-escuro (7,5YR 4/4 – úmido) e bruno (7,5YR 5/3 – seco); arenosa, grão simples; solta, não plástica e não pegajosa; transição plana e gradual.
- Bs2 99-127 cm, bruno-escuro (7,5YR 4/3 – úmido) e bruno (7,5YR 5/3 – seco); arenosa, grão simples; solta, não plástica e não pegajosa; transição plana e gradual.
- Bs3 127-167 cm, bruno-escuro (7,5YR 4/4 – úmido) e bruno (7,5YR 5/4 – seco); arenosa, grão simples; solta, não plástica e não pegajosa; transição plana e abrupta.
- Bsm 167<sup>+</sup> cm, bruno-forte (7,5YR 5/8 – úmido) e bruno-forte (7,5YR 5/6 – seco); areia franca, grão simples; solta; forte, maciça; extremamente firme, fortemente cimentado; não plástica e não pegajosa;

RAÍZES: Muitas finas e muito finas no horizonte O; Comuns médias, finas e muito finas no A1, A2 e A3; comuns finas e muito finas no A4; Comuns finas no Bs1 e no Bs2; raras finas no Bs3; ausentes no Bsm.

POROS:

OBSERVAÇÕES:

- Presença de horizonte endurecido (Bsm) intransponível com enxadão a 170 cm (do topo do horizonte O)
- Horizontes A1 e A2 apresentaram resistência a escavação por conta da quantidade de raízes.
- Relatos que a área sofre alagamento quando o regime de chuvas é muito intenso e contínuo.

**Perfil 04**

DATA DA DESCRIÇÃO – 21/09/2021

CLASSIFICAÇÃO – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO Órtico espessarênico

LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO E COORDENADAS – Barranco situado a esquerda da MA-402, sentindo Barreirinhas - MA, a 800 m da entrada do município de Morros – MA. Coordenadas: 2° 51' 14,0" – 44° 02' 34,1".

SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL – Topo de outeiro, com 13 a 20% de declividade.

ALTITUDE – 45 m

LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA – Sedimentos arenosos de origem marinha do Quaternário, com retrabalhamentos eólicos.

MATERIAL ORIGINÁRIO – Sedimentos Holocênicos.

PEDREGOSIDADE – Ausente.

ROCHOSIDADE – Ausente.

RELEVO LOCAL – ondulado

RELEVO REGIONAL – plano a suave ondulado

EROSÃO – não aparente

DRENAGEM – Excessivamente drenado

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Restinga

USO ATUAL – Capoeira

CLIMA – Aw' segundo Köppen.

DESCRITO E COLETADO POR – João Carlos Ker, Marlen Barros e Silva e Alex Lalas Silva da Silva.

### DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

- A1 0 – 07 cm, cinzento-escuro (10YR 4/1 – úmido) e cinzento (10YR 6/1 – seco) arenosa, grão simples; solta, não plástica e não pegajosa; transição plana e gradual.
- A2 07 – 16 cm, cinzento (10YR 5/1 – úmido) e cinzento-brunado-claro (10YR 6/2 – seco); arenosa, grão simples; solta, não plástica e não pegajosa; transição plana e gradual.
- E 16 – 140 cm (130 – 170 cm), cinzento-claro (10YR 7/2 – úmido) e bruno muito claro-acinzentado (10YR 7/3 – seco); arenosa, grão simples; solta, não plástica e não pegajosa; transição ondulada e clara.
- Bs1 55-99 cm, bruno-amarelado (10YR 5/4 – úmido) e amarelo-brunado (10YR 6/6 – seco); arenosa, grão simples; solta, não plástica e não pegajosa; transição plana e gradual.
- Bs2 99-127 cm, bruno-amarelado (10YR 5/5 – úmido) e amarelo-brunado (10YR 6/6 – seco); arenosa, grão simples; solta, não plástica e não pegajosa.

**RAÍZES:** Muitas finas e muito finas, comuns médias no A1; muitas finas e comuns médias no A2 e A3; poucas finas e muito finas no E; raras finas no Bs1; ausentes no Bs2.

**POROS:**

**OBSERVAÇÕES:**

- Presença de bolsões do horizonte E no Bs1 e no Bs2.

### **PERFIL 07**

**DATA:** 09/01/2020

**CLASSIFICAÇÃO – ESPODOSSOLO FERRILÚVICO** Hidromórfico arênico,

**LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO E COORDENADAS:** Trincheira situada ao lado esquerdo da MA-402, sentido Morros-Barreirinhas. Município de Icatu (MA). Latitude: 02° 43' 54,9" S e longitude 43° 45' 00,0" W

**SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL –** Área plana, baixa, com menos de 1% de declividade, em campo de restinga.

**ALTITUDE –** 49 metros.

**LITOLOGIA, UNIDADE LITOESTRATIGRÁFICA E CRONOLOGIA –** Sedimentos arenosos de origem marinha do Quaternário, com retrabalhamentos eólicos.

**MATERIAL ORIGINÁRIO –** Sedimentos Holocênicos.

**PEDREGOSIDADE –** Não pedregosa.

**ROCHOSIDADE –** Não rochosa.

**RELEVO LOCAL –** Plano.

**RELEVO REGIONAL –** Plano a suave ondulado.

**EROSÃO –** Não aparente.

**DRENAGEM –** Mal drenado.

**VEGETAÇÃO PRIMÁRIA –** Campo tropical higrófilo de restinga.

**USO ATUAL –** Sem uso.

**CLIMA –** Aw', segundo a classificação de Köppen.

**DESCRITO E COLETADO POR –** Marlen Barros e Silva, Thainá Sampaio e Alex Lalas Silva da Silva.

### **PERFIL 04 - DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA**

A1 0 - 9 cm, preto (10YR 2/1, úmida) e cinzento muito escuro (10YR 2/2, seca); franco arenosa; fraca, pequena e média, granular; friável, não plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e gradual.

- A2 9 - 40 cm, preto (10YR 2/1, úmida); francoarenosa; fraca, pequena e média, granular; muito friável, não plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e gradual.
- AE 40 - 52 cm, preto (10YR 2/1, úmida); arenosa; grãos simples e fraca, pequena e média, granular; muito friável, não plástica e não pegajosa; transição plana e gradual.
- E 52 - 66 cm, bruno-acinzentado muito escuro (10YR 3/2, úmida); areia; grãos simples e fraca, pequena e média blocos subangulares; muito friável, não plástica e não pegajosa; transição plana e abrupta.
- Bs 66 – 93<sup>+</sup> cm, variegado de bruno-avermelhado-escuro (7,5Y 3/3, úmida) e vermelho muito escuro-acinzentado (7,5YR 4/4, seca); areia; grãos simples e fraca, média, blocos subangulares; firme, não plástica e não pegajosa.

RAÍZES: Abundantes finas e médias no A1; muitas finas e médias no A2; muitas finas no AE; comuns finas e médias no E e ausentes no Bs.

OBS: Coleta de todos os horizontes.

Área recentemente queimada.

Afloramento de lençol freático a 90 cm de profundidade.