



Atributos cristalográficos dos óxidos de ferro em perfis de sítios de Terra Preta Arqueológica no município de Apuí no Amazonas⁽¹⁾.

Renato Eleoterio de Aquino⁽²⁾; José Marques Júnior⁽³⁾; Milton Cesar Costa Campos⁽⁴⁾; Ivanildo Amorim de Oliveira⁽²⁾; Angélica Santos Rabelo de Souza Bahia⁽²⁾ & Marcelo Dayron Rodrigues Soares⁽⁵⁾

⁽¹⁾ Parte da dissertação de mestrado do primeiro autor; ⁽²⁾ Doutorandos da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, UNESP-Jaboticabal, SP, E-mail: aquino.rea@gmail.com; ivanildoufam@gmail.com; angelicasantosrabelo@yahoo.com.br; ⁽³⁾ Prof. do Dep. de Solos e Adubos, FCAV/UNESP, Jaboticabal, SP, E-mail: marques@fcav.unesp.br; ⁽⁴⁾ Prof. Adjunto II, Instituto de Educação, Agricultura e Ambiente, UFAM, Humaitá –AM, E-mail: mcesarsolos@gmail.com; ⁽⁵⁾ Doutorando da FEAGRI, UNICAMP, E-mail: marcelo.dayron@gmail.com.

RESUMO: Os solos com terra preta arqueológica na região Amazônica necessitam de maior atenção visando uma descrição mais detalhada de sua formação e composição. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi o objetivo deste trabalho foi determinar os atributos cristalográficos dos óxidos de ferro em perfis de TPAs no município de Apuí no sul do Amazonas. Nesses locais foram abertas trincheiras e os perfis foram caracterizados morfológicamente e coletados por horizonte. Nas amostras coletadas foram realizadas análises físicas, químicas e mineralógicas, em seguida os solos foram classificados. Concluiu-se que os perfis de terra preta arqueológica se apresentaram com maiores teores de Gt em relação a Hm e também não foi verificada diferença nos atributos cristalográficos dos óxidos de ferro nas TPAs aos encontrados na literatura dos solos brasileiros.

Termos de indexação: fração argila, hematita, goetita.

INTRODUÇÃO

Os solos da Amazônia, conhecidos como Terra Preta Arqueológica (TPA), contrastam com os solos não antropogênicos da região Amazônica, devido principalmente a sua diferença de fertilidade natural que se caracteriza pela ampla disponibilidade de nutrientes, principalmente o fósforo e matéria orgânica (MO) (Kern et al., 2003). Várias hipóteses foram levantadas sobre os processos de formação da TPA, sendo a mais aceita que estes processos teriam sido formados não intencionalmente pelo homem pré-colombiano (Woods & McCann, 2001). Datações por técnicas radiocarbônicas indicam que a formação e a ocupação das áreas de TPAs ocorreram principalmente entre 500 e 2.500 anos atrás (Neves et al., 2004).

Os estudos nos solos de TPAs ocorrem em sua maioria para os estudos de sua fertilidade. Trabalhos voltados para a mineralogia das TPAs ainda são muito incipientes, e mais especificamente para os óxidos da fração argila são mais escassos

ainda. No entanto, estudos referentes aos óxidos de ferro nas TPAs fazem-se necessários, levando em consideração a importância dos óxidos nos solos tropicais e subtropicais, pois caracterizam-se por serem indicadores sensíveis de condições pedoambientais e de processos pedogenéticos (Schwertmann & Taylor, 1989).

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi determinar os atributos cristalográficos dos óxidos de ferro em perfis de TPAs no município de Apuí no sul do Amazonas.

MATERIAL E MÉTODOS

Localização e caracterização da área

A área de estudo localiza-se na região Sul do Amazonas distribuída no município de Apuí, sob as coordenadas 7° 11' S e 59° 53' W. O clima na região é quente e úmido com estação seca pouco pronunciada, do tipo "Am" pela classificação de Köppen. A temperatura média anual varia entre 25 °C e 27 °C, sendo que a umidade relativa do ar fica estabelecida em 85 %, com precipitações pluviais acima de 2.200 mm por ano. O período mais chuvoso na região de Apuí corresponde ao trimestre janeiro a março e a época menos chuvosa ocorre de junho a agosto. As menores temperaturas verificam-se nos meses de junho e julho, com mínimas absolutas de 10 °C a 16 °C (CPRM, 2001).

A geologia da região de Apuí envolve o domínio geológico formado por rochas mais antigas (Proterozoicas e Paleozoicas), inseridas na área cratônica do Escudo Brasil Central, com rochas predominantemente cristalinas (granitos e gnaisses, coberturas vulcânicas e rochas metassedimentares) (SDS, 2004).

Os locais representativos das TPAs se encontram com uma média de 10 anos de exploração e uso pelos produtores de maneira não intensiva. Nesses locais foram abertas trincheiras e os perfis foram caracterizados morfológicamente e coletados por horizonte. Nas amostras coletadas foram realizadas análises físicas, químicas e



mineralógicas. Em seguida os solos foram classificados segundo critérios estabelecidos pela sociedade brasileira de ciência do solo (Embrapa, 2013).

Análises laboratoriais

Para a análise de difratometria de raios-X (DRX) a argila foi separada da amostra de solo pelo método de centrifugação. Os minerais da fração argila hematita (Hm) e goethita (Gt) foram caracterizados por DRX em lâminas confeccionadas com material em pó. A caracterização da Hm e da Gt ocorreu após o tratamento da fração argila com NaOH 5 mol L⁻¹ (1 g argila 100 ml⁻¹ solução), para a concentração dos mesmos, segundo Kämpf & Schwertmann (1982). A razão Gt/(Gt+Hm) foi obtida após o cálculo das áreas dos reflexos da Hm (012) e Gt (110), nos reflexos dos difratogramas, e nesse caso foi multiplicada a área do pico da Gt (110) pelo valor 0,35 devido à intensidade de 35 % da Hm (012) (Kämpf & Schwertmann, 1998). O diâmetro médio do cristal (DMC) foi calculado a partir da largura à meia altura (LMA) dos reflexos dos minerais Hm (110 e 012) e Gt (110 e 111), usando a equação de Scherrer (Klug & Alexander, 1974).

O difratômetro utilizado foi o Mini-Flex II-Rigaku, empregando-se cátodo de cobre com filtro de níquel e radiação α (20 mA, 30 Kv). A velocidade de varredura empregada foi de 1°2 θ por minuto com amplitude de 23 a 49°2 θ para a caracterização da Hm e Gt.

No cálculo da substituição isomórfica (mol mol⁻¹) do ferro pelo alumínio na Gt, foram utilizados os procedimentos sugeridos por Schulze, (1984), que propõe a seguinte equação:

$$\text{molAl}\% = 1730 - 572 \cdot c \quad (1)$$

em que, $c = 1 / (1/d_{111}^2 - 1/d_{110}^2)^{1/2}$.

Já para o cálculo do teor de substituição isomórfica (mol mol⁻¹) do ferro pelo alumínio na Hm, foi utilizada a equação proposta por Schwertmann et al. (1979):

$$\text{molAl}\% = 3098,8 - 615,12 \cdot a_0 \quad (2)$$

em que, $a_0 = 2 d_{110}$.

Para a obtenção das estimativas do teor de Gt, o teor de ferro cristalino foi multiplicado pela razão Gt/(Gt+Hm) e por 1,59. Para a hematita, multiplicou-se o teor de ferro cristalino por 1,43 após ser subtraído deste valor a quantidade de ferro correspondente à Gt (Dick, 1986), conforme as equações:

$$[(\text{Gt}/\text{Gt}+\text{Hm})] \times (\text{Fe}_d\% - \text{Fe}_o\%) = \% \text{FeGt} \quad (3)$$

$$\text{FeGt}\% \times 1,59 = \text{FeOOH} = \% \text{Gt} \quad (4)$$

$$\text{FeGt}\% - (\text{Fe}_d\% - \text{Fe}_o\%) = \text{FeHm}\% \quad (5)$$

$$\text{FeHm}\% \times 1,43 = \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Hm}\% \quad (6)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sobre o grau de cristalinidade e tamanho das partículas, sabe-se que quanto mais largo é o pico do difratograma, menor é o tamanho do cristal ou pior o grau de cristalinidade (Tabela 1). E a determinação do grau de cristalinidade dos minerais da fração argila é importante para entender o comportamento da adsorção de fosfatos, assim como o grau diferencial de tamanho ou cristalinidade dos minerais.

Foram observadas diferenças de cristalinidade entre a camada superficial de cada perfil, assim como entre os perfis. O P3 foi o que mais se destacou em relação aos demais, pois apresentou maior e menor DMC no reflexo 110 e 111 da Gt e no reflexo 110 da Hm, sendo o maior na camada superficial e o menor na subsuperficial. No reflexo 012 da Hm, o maior DMC foi encontrado no P4, na camada superficial, e o menor, no P5, na camada subsuperficial (Tabela 1). Resende, (1976) encontrou, para Gt de vários Latossolos do Brasil, valores médios de 15 a 38 nm para os reflexos d_{110} e d_{111} , respectivamente. Os resultados de DMC da Gt nos perfis de TPAs estudados encontram-se dentro destes valores médios, e no P3 e P4, os valores encontrados ultrapassam os valores médios dos solos brasileiros.

Em relação à LMA, os resultados apresentam-se inversos ao DMC, ou seja, onde ocorreram os maiores valores de DMC é onde se encontram os menores valores de LMA, com exceção somente do reflexo Hm 110 que apresentou o menor valor no P2, na camada superficial (Tabela 1). Para Fitzpatrick & Schwertmann (1982), o maior grau de cristalinidade é evidenciado pelo maior DMC e menor LMA. Neste caso, verifica-se que a Hm se apresenta com maior grau de cristalinidade devido à ocorrência de valores mais elevados de DMC e menores de LMA nos perfis estudados. A tendência de a Gt ter cristais menores do que a Hm é geral.

Os valores da área de superfície específica (ASE) na Gt ficaram entre 47,68 e 141,79 m² g⁻¹ e na Hm entre 47,77 e 135,45 m² g⁻¹. Os perfis apresentaram maiores valores da ASE para a Hm que ocorreu no P3, P4, P5 e P6, e nos demais perfis a Gt apresentou valores mais elevados (Quadro 5). De acordo com Cornell & Schwertmann (1996), a ASE influencia a reatividade dos óxidos de ferro, pois a quantidade dos grupos funcionais existentes na superfície desses minerais que interagem com as espécies solúveis e gases dependem deste atributo.

A substituição isomórfica (Si), nos solos brasileiros tem ocorrido muitos estudos sobre a Si de Fe por Al na goethita e na hematita (Corrêa et al., 2008). Em estudos de Kämpf et al. (1988) registraram valores máximos de 36 moles% para goethita e uma faixa de 4 a 17 moles% para hematita. Nos perfis estudados das TPAs a Si na Gt



variou de 14,47 a 29,42 moles%, enquanto a Hm variou de 11,56 a 51,41 moles%. Nota-se maior taxa de substituição isomórfica na Hm (Tabela 1).

A razão Gt/(Gt+Hm) nos perfis estudados de TPAs apresentaram-se >50% na camada superficial e subsuperficial em todos os perfis, indicando maior presença de goethita. Esta afirmação é reforçada pelos valores do teor de Gt e Hm onde se verifica, em todos os perfis, domínio da Gt (Tabela 1). O predomínio da presença de Gt nestes solos pode ser justificado pelo acúmulo de MO nestes perfis, devido a sua formação antrópica. Pois, segundo Schwertmann & Taylor (1989), a matéria orgânica favorece a formação da goethita em relação à hematita, tendo um papel que consiste na complexação do ferro e inibindo a formação de ferridrita, que é a precursora obrigatória da Hm.

CONCLUSÕES

Os perfis de TPAs se apresentaram com maiores teores de Gt em relação a Hm.

Não foi verificada diferença nos atributos cristalográficos dos óxidos de ferro nas TPAs aos encontrados na literatura dos solos brasileiros.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPEAM e ao SECT-AM pelo financiamento da bolsa de mestrado pelo programa RH-Interiorização.

REFERÊNCIAS

CENTRO DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS - CPRM. Hidroclimatologia, geologia, recursos minerais, geomorfologia e unidades de paisagens. Manaus, 2001. 93p. (Relatório Técnico).

CORNELL, R. M., SCHWERTMANN, U. The iron oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses. Weinheim, VHC. 1996. 573p.

CORRÊA, M. M.; KER, J. C.; BARRÓN, V.; FONTES, M. P. F.; TORRENT, J. & CURI, N. Caracterização de óxidos de ferro de solos do ambiente Tabuleiros Costeiros. R. Bras. Ci. Solo, 32:1017-1031, 2008.

DICK, D. P. Caracterização de óxidos de ferro e adsorção de fósforo na fração argila de horizontes B latossólicos. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1986. 196p. (Dissertação de Mestrado).

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. 3. ed. Brasília: Embrapa Solos, 2013. 353 p.

FITZPATRICK, R.W. & SCHWERTMANN, U. Al-Substituted goethite indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. Geoderma, 27:335- 347, 1982.

KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. Avaliação da estimativa de substituição de Fe por Al em hematitas de solos. R. Bras. Ci. Solo, 22:209-213, 1998.

KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequence in Southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. Geoderma, 29:27-39, 1982.

KÄMPF, N.; RESENDE, M. & CURI, N. Iron oxides in Brazilian Oxisols. In: BEINROTH, F.H.; CAMARGO, M.N. & ESWARAN, H., eds. INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP - Classification, Characterization and Utilization of Oxisols, 8., Rio de Janeiro. 1988. Proceedings. Rio de Janeiro, 1988. p.71-77.

KERN, D. C.; D'AQUINO, G.; RODRIGUES, T. E.; FRAZÃO, F. J. L.; SOMBROEK, W.; NEVES, E. G. & MYERS, T. P. Distribution of antropogenic dark earths. In: LEHMANN, J.; KERN, D. C.; WOODS, W.; GLASER, B. (Org.). Amazonian dark earths: origin, properties, management. Norwell: KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, 2003. v. 1, p. 51-76.

KLUG, H. P. & ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York, John Wiley & Sons, 1974. 966p.

NEVES, E. G.; PETERSEN, J. B.; BARTONE, R. N. & HECKENBERGER, M. J. The timing of terra preta formation in the central Amazon: archaeological data from three sites. In: GLASER, B. & WOODS, W. I., eds. Amazonian dark earths: explorations in space and time. Berlin: Springer, 2004. p. 125-134.

RESENDE, M. Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of Central Plateau of Brazil. Purdue, Purdue University, 1976. 237 p. (Thesis PhD).

SCHULZE, D. G. The influence of aluminium on iron oxides VIII. Unit-cel dimension of Al-substituted of goethites and estimation of Al from them. Clays and Clays Miner. 32:36-44, 1984.

SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R. M. Iron oxides. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B., eds. Minerals in soil environments. 2.ed. Madison: SSSA, 1989. p.379-438. (Book Series, 1).

SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R. W.; TAYLOR, R. M. & LEWIS, D.G. The influence of aluminium on iron oxides. Part II: Preparation and properties of Al-substituted hematites. Clays and Clay Miner. 27:105-12, 1979.

SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL - SDS. Relatório técnico síntese dos diagnósticos: Área estadual sul de Apuí e Manicoré. Manaus, 2004. 20p.

WOODS, W. I. & McCANN, J. M. El origen y persistencia de las tierras negras de la Amazonia. In: HIRAOKA, M.; MORA, S., eds. Desarrollo Sostenible em la Amazonia, Abya Ayala, Quito, Ecuador. 2001. p. 23-30.



Tabela 1. Atributos cristalográficos dos óxidos de ferro em perfis de sítios de Terras Pretas Arqueológicas na região de Apuí no Amazonas.

Hor.	Prof.	LMA		LMA		DMC		DMC		ASE		Si		Gt/(Gt+Hm)	Teor	
		Gt 110	Gt 111	Hm 110	Hm 012	Gt 110	Gt 111	Hm 110	Hm 012	Gt	Hm	Gt	Hm		Gt	Hm
P1- LATOSSOLO AMARELO Distrófico antrópico, textura argilosa																
Ap ₁	0--15	0,31	0,38	0,33	0,23	26,70	22,60	25,80	36,70	88,57	59,06	23,17	25,00	0,57	3,31	2,16
Bw ₂	91-117	0,37	0,42	0,26	0,20	22,40	20,70	33,00	42,10	106,39	47,77	21,56	40,97	0,57	2,77	1,83
P2- ARGISSOLO AMARELO Eutrófico típico, textura argila, A antrópico																
Ap ₁	0-15	0,30	0,41	0,26	0,21	27,50	21,00	33,40	40,00	85,71	48,22	14,47	11,56	0,68	7,43	3,06
Bt ₂	48-66	0,31	0,39	0,53	0,13	26,70	22,00	16,20	64,50	88,60	76,07	20,94	51,41	0,72	9,73	3,25
P3- ARGISSOLO AMARELO Distrófico típico, textura siltosa, A antrópico																
Ap ₁	0-21	0,17	0,16	0,77	0,13	47,40	51,90	11,20	62,00	47,68	105,77	18,97	8,44	0,57	0,26	0,17
Bt ₂	58-91	0,49	0,61	0,80	0,10	17,00	14,20	10,80	82,50	141,79	106,54	15,57	21,99	0,64	1,81	0,89
P4- ARGISSOLO AMARELO Distrófico típico, textura argilosa, A antrópico																
Ap ₁	0-19	0,19	0,23	0,40	0,11	44,00	37,00	21,70	74,50	51,74	57,93	24,92	35,99	0,64	3,10	1,55
Bt ₂	41-67	0,22	0,34	0,46	0,09	38,10	25,20	18,60	86,00	60,62	64,93	24,94	36,97	0,66	5,52	2,53
P5- NEOSSOLO QUARTZARÊNICO órticos típico, textura média arenosa, A antrópico																
Ap ₁	0-18	0,32	0,33	0,73	0,15	25,80	26,30	11,90	56,40	91,63	101,67	28,70	19,88	0,58	1,09	0,71
C ₂	49-70	0,32	0,40	0,78	0,52	26,20	21,90	11,10	16,40	90,45	135,45	29,42	29,15	0,64	2,62	1,29
P6- ARGISSOLO AMARELO Distrófico típico, textura argilosa, A antrópico																
Ap ₁	0-15	0,29	0,18	0,60	0,13	28,70	46,70	14,40	61,10	82,15	84,69	27,29	23,27	0,56	5,24	3,68
Bt ₂	30-48	0,30	0,27	0,72	0,14	28,20	31,90	12,00	58,30	83,61	100,09	24,06	34,53	0,71	6,08	2,15

Hor = Horizonte, Prof = Profundidade (cm), LMA = Largura Meia Altura ($^{\circ}2\theta$), DMC = Diâmetro Médio do Cristal (nm), ASE = Área de Superfície Específica ($m^2 g^{-1}$), Si = Substituição Isomórfica(mol%), Gt = Goethita, Hm= Hematita, Teor em $g kg^{-1}$.