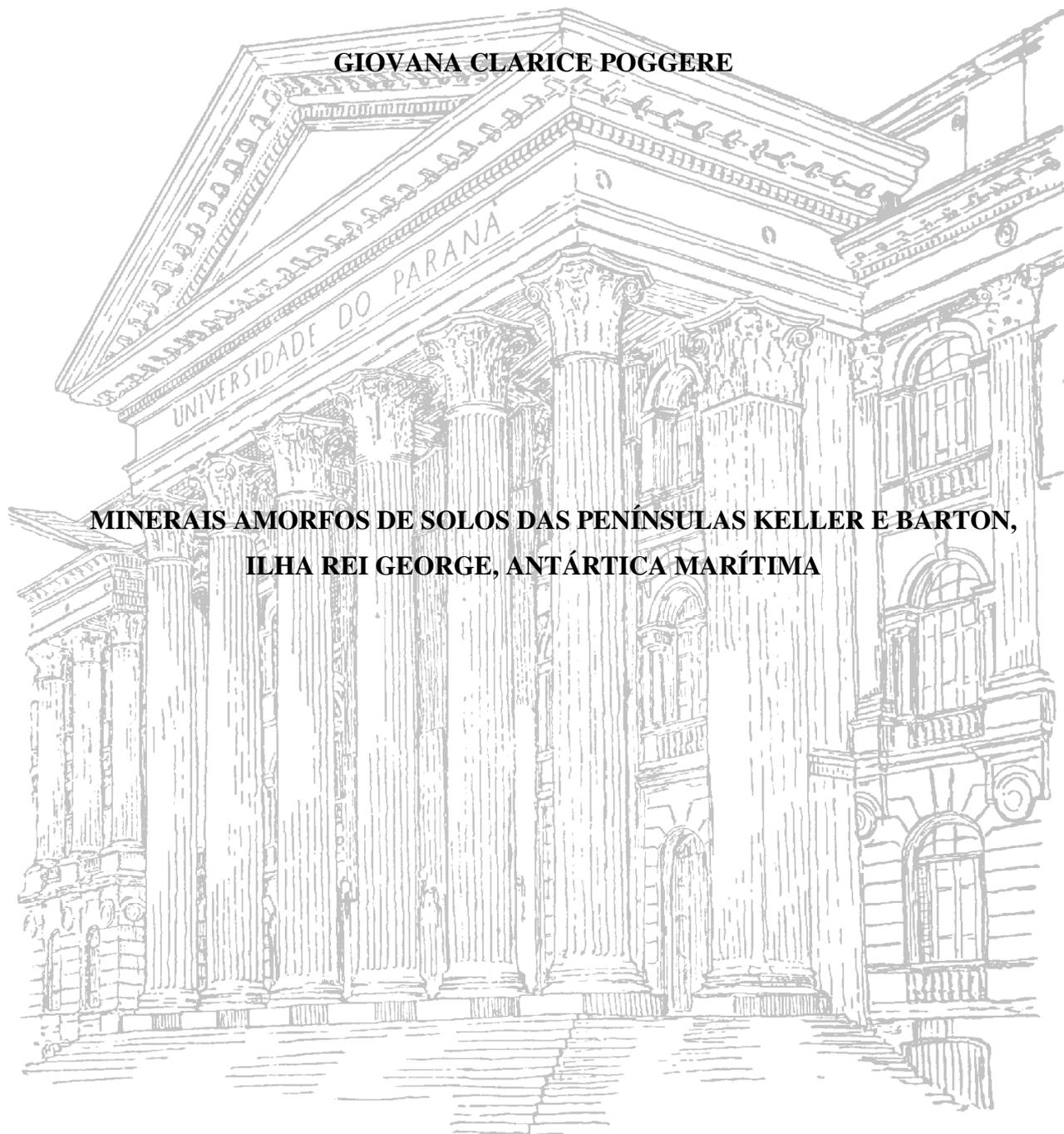


**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**GIOVANA CLARICE POGGERE**

**MINERAIS AMORFOS DE SOLOS DAS PENÍNSULAS KELLER E BARTON,  
ILHA REI GEORGE, ANTÁRTICA MARÍTIMA**



**CURITIBA**

**2014**

**GIOVANA CLARICE POGGERE**

**MINERAIS AMORFOS DE SOLOS DA PENÍNSULA KELLER E BARTON,  
ANTÁRTICA MARÍTIMA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração Solo e Ambiente, na linha de pesquisa Qualidade, Manejo e Conservação do Solo e da Água, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

**CURITIBA**

**2014**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO  
Mestrado e Doutorado



## PARECER

A Banca Examinadora designada para avaliar a defesa da Dissertação de Mestrado de **GIOVANA CLARICE POGGERE**, intitulada: **Minerais amorfos de solos das Penínsulas Keller e Barton, Ilha Rei George, Antártica Marítima**, do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após análise do texto e arguição da candidata, emitem parecer pela **“APROVAÇÃO”** da referida Dissertação. A candidata atende assim um dos requisitos para a obtenção do título de **Mestre em Ciência do Solo - Área de Concentração Solo e Ambiente**.

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, em Curitiba, 10 de fevereiro de 2014.

Prof. Dr. Prof. Dr. Vander de Freitas Melo, Presidente

Prof<sup>a</sup>. Dra. Elen Alvarenga Silva, I<sup>a</sup>. Examinadora

Prof. Dr. Marcelo Ricardo de Lima, II<sup>o</sup>. Examinador

*Aqueles que são a minha fortaleza: meus pais João e Amália, e meus irmãos:*

*Rosemari, Rosane, Edilson, César, Sandra, Adelar e Júlia.*

*DEDICO.*

A Deus, pelo dom da vida.

A minha família, por todo o apoio e amor incondicional.

Ao meu orientador Prof<sup>o</sup> Vander de Freitas Melo, por acreditar no meu potencial e pelos valiosos ensinamentos.

À Universidade Federal do Paraná, ao Programa de Pós- Graduação em Ciência do Solo e ao CNPq, pela oportunidade de realizar este trabalho.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, especialmente ao Prof<sup>o</sup> Antônio Carlos Vargas Motta e a Prof<sup>a</sup> Beatriz Monte Serrat por todos os ensinamentos transmitidos, não apenas em ciência do solo.

Aos professores Carlos Ernesto G. R. Schaefer e Felipe Nogueira Bello Simas da UFV, ao professor Márcio Francelino da UFRRJ e a toda a equipe por ele coordenada na XXXI OPERANTAR. Agradeço imensamente pela coleta do material e por todo o apoio, principalmente nas primeiras etapas do projeto.

A todos os técnicos dos laboratórios e técnicos administrativos do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, especialmente a Maria e ao Roberto, por toda ajuda e colaboração no decorrer do trabalho.

A todos os meus amigos e colegas das turmas 2011, 2012 e 2013, especialmente a turminha do café: Murilo, Maico, Gilson, Reinaldo e Thiago Ranzan pela troca de experiências, pela ajuda e por compartilharmos momentos de alegrias e preocupações.

Ao Thiago Mendonça, que apesar da distância sempre esteve disponível e muito me ajudou no andamento deste trabalho.

Agradeço em especial ao Julierme por me fazer ver o mundo sob outras perspectivas, e a Joyce, Letícia, Rangel e Raul com os quais dividi momentos muito especiais. Cada um, à sua forma, me ensinou algo de bom.

À SÍntia e a Verediana, pela amizade, pela paciência, pela ajuda e por dividirem comigo momentos de alegria e dificuldades. Durante todo esse tempo que convivemos, vocês foram muito mais que amigas, foram a minha família.

AGRADEÇO.

*“O sentimento segue aquilo que amamos. Se amamos o que é verdadeiro, bom e belo, ele nos conduzirá para lá. O problema, portanto, não é sentir, mas amar as coisas certas. Do mesmo modo, o pensamento não é guia de si próprio, mas se deixa levar pelos amores que temos. Sentir ou conhecer, nenhum dos dois é um guia confiável. Antes de poder seguir qualquer um dos dois, é preciso aprender a escolher os objetos de amor – e o critério dessa escolha é:*

*Quais são as coisas que, se dependessem de mim, deveriam durar para sempre?*

*Há coisas que são boas por alguns instantes, outras por algum tempo. Só algumas são para sempre.”*

*Olavo de Carvalho*

## SUMÁRIO

RESUMO GERAL .....	ix
GENERAL ABSTRACT .....	xi
INTRODUÇÃO GERAL .....	1
<b>1. CAPÍTULO I. MINERAIS AMORFOS E TAMPONAMENTO DE <math>Al^{3+}</math> DA FRAÇÃO ARGILA DE SOLOS DAS PENINSULAS KELLER E BARTON, ILHA REI GEORGE, ANTÁRTICA MARÍTIMA .....</b>	<b>3</b>
<b>Resumo .....</b>	<b>3</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>4</b>
<b>1.1. Introdução .....</b>	<b>5</b>
<b>1.2. Material e Métodos .....</b>	<b>7</b>
1.2.1. Área de estudo, amostragem e caracterização dos solos .....	7
1.2.2. Separação da fração argila .....	11
1.2.3. Análise sequencial dos minerais amorfos da fração argila .....	11
1.2.3.1. <i>Extração com pirofosfato de sódio</i> .....	11
1.2.3.2. <i>Extração com oxalato de amônio</i> .....	11
1.2.3.3. <i>Extração com hidróxido de sódio</i> .....	12
1.2.4. Identificação dos minerais amorfos da fração argila por difratometria diferencial de raios X .....	12
1.2.4. pH em solução de Fluoreto de Sódio .....	13
1.2.6. Cinética de liberação de $Al^{3+}$ .....	13
<b>1.3. Resultados e Discussão .....</b>	<b>13</b>
1.3.1. Caracterização dos perfis .....	13
1.3.2. Quantificação e caracterização dos minerais amorfos da fração argila .....	19
1.3.3. Cinética de liberação de $Al^{3+}$ .....	27
<b>1.4. Conclusões .....</b>	<b>32</b>
<b>1.5. Literatura Citada .....</b>	<b>33</b>
<b>2. CAPÍTULO II. CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DE Pb E As PELA FRAÇÃO ARGILA DE SOLOS DAS PENINSULAS KELLER E BARTON, ILHA REI GEORGE, ANTÁRTICA MARÍTIMA .....</b>	<b>38</b>
<b>Resumo .....</b>	<b>38</b>

<b>Abstract .....</b>	<b>39</b>
<b>2.1. Introdução .....</b>	<b>40</b>
<b>2.2. Material e Métodos .....</b>	<b>42</b>
2.2.1. Área de estudo, amostragem e caracterização dos solos .....	42
2.2.2. Caracterização da fração argila .....	44
2.2.3. Capacidade máxima de adsorção de Pb e As .....	47
<b>2.3. Resultados e Discussão .....</b>	<b>48</b>
2.3.1. Capacidade máxima de adsorção de Pb .....	48
2.3.2. Capacidade máxima de adsorção de As .....	51
<b>2.4. Conclusões .....</b>	<b>53</b>
<b>2.5. Literatura Citada .....</b>	<b>54</b>
<b>CONCLUSÃO GERAL .....</b>	<b>59</b>

# MINERAIS AMORFOS DE SOLOS DAS PENÍNSULAS KELLER E BARTON, ILHA REI GEORGE, ANTÁRTICA MARÍTIMA <sup>1</sup>

Autor: Giovana Clarice Poggere

Orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

## RESUMO GERAL

O continente Antártico é um ambiente com características particulares e quanto a formação dos solos, o intemperismo físico predomina sobre o químicos sendo que muitos minerais formados apresentam baixa cristalinidade. Estes minerais possuem elevada área superficial específica com grande quantidade de grupos reativos de superfície e podem contribuir de forma efetiva no tamponamento de  $Al^{3+}$  no sistema. Quanto a caracterização, as técnicas normalmente empregadas nos estudos de mineralogia não se aplicam para estudos com minerais amorfos. Assim, o presente trabalho tem por objetivo estudar os minerais amorfos e o tamponamento de  $Al^{3+}$  em solos da Antártica Marítima, enfocando a sua formação em diferentes ambientes e relacionar aspectos quantitativos e qualitativos com a capacidade de adsorção de chumbo e arsênio. Foram selecionados três perfis de solo na península Keller e um na península Barton, formados sobre basaltos andesíticos e andesitos sulfatados onde foram amostrados os horizontes pedogenéticos em perfis com e sem influência oritogênica. Na fração argila foi realizado o fracionamento dos minerais amorfos com pirofosfato de sódio (PYR) 0,05 e 0,1 mol  $dm^{-3}$ , oxalato de amônio (OA) 0,1 e 0,2 mol  $dm^{-3}$  e hidróxido de sódio (NaOH) 0,25 e 0,5 mol  $dm^{-3}$ . Após cada tratamento foi realizada a difratometria de raios X (DRX) (método do pó) e difratometria diferencial de raios X (DDRX). A cinética de liberação de  $Al^{3+}$  foi realizada a partir de extrações sucessivas com  $CuCl_2$  1 mol  $dm^{-3}$ . Para determinar a CMA de Pb e As, realizou-se ensaios de adsorção na fração argila, a partir de adições sucessivas. Os parâmetros mineralógicos foram correlacionados com a CMA de Pb e As. A extração em duas etapas se mostrou eficiente na remoção dos minerais amorfos, permitindo a quantificação das fases mais lábeis e das fases mais estáveis desses minerais. A atividade oritogênica favorece a formação de minerais amorfos em formas mais lábeis, com proporções de até 96% de óxidos extraídos com pirofosfato de sódio 0,05 mol  $dm^{-3}$  e de até

---

<sup>1</sup> Dissertação de Mestrado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. Curitiba. (71 f.) Fevereiro, 2014.

100% para extração com oxalato de amônio  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . O teor de minerais amorfos na fração argila foi de até 44% nos perfis com atividade ornitogênica, demonstrando que esta atividade contribui na formação desses minerais, principalmente associados à matéria orgânica e óxidos de Fe e Al. A relação  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \leq 2$  indica que em todos os perfis há predomínio de alofana. Os minerais amorfos associados à matéria orgânica são os principais responsáveis no tamponamento do  $\text{Al}^{3+}$  em solos com atividade ornitogênica. A CMA foi elevada para Pb (valor máximo de  $411.327 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e baixa para As (valor máximo de  $3.554 \text{ mg kg}^{-1}$ ), sendo o perfil com influência ornitogênica de pinguins o que apresentou os maiores valores de CMA. Para o  $\text{Pb}^{2+}$  os principais atributos mineralógicos associados a CMA estão relacionados aos minerais amorfos ligados a matéria orgânica (MO) com destaque para os óxidos de alumínio. Para o  $\text{HAsO}_4^{3-}$  além dos amorfos ligados a MO, há contribuição dos amorfos extraídos com OA e NaOH, com destaque para os óxidos de Fe. Do ponto de vista ambiental, os solos da Antártica ricos em minerais amorfos associados à atividade ornitogênica possuem maior poder filtrante para poluentes catiônicos como o  $\text{Pb}^{2+}$  e menor poder filtrante para poluentes aniônicos como o  $\text{HAsO}_4^{3-}$ , sendo esta dinâmica fundamental para prever estratégias de preservação deste local.

Palavras-chave: Atividade ornitogênica. Alofana. Imogolita. Al reativo. Quimiosorção.

# AMORPHOUS MINERALS OF SOIL OF THE KELLER AND BARTON PENINSULAS, KING GEORGE ISLAND, MARITIME ANTARCTICA<sup>2</sup>

Autor: Giovana Clarice Poggere

Orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

## GENERAL ABSTRACT

The Antarctic continent is an environment with particular traits and soil formation, physical weathering predominates over the chemical and many minerals formed have low crystallinity. These minerals have high specific surface area with large amounts of reactive surface groups and can effectively contribute to the buffering of  $\text{Al}^{3+}$  in the system. As for characterization, the technique typically employed in studies of mineralogy does not apply to studies with amorphous minerals. Thus, the present work aims to study the amorphous minerals in soils Maritime Antarctica, focusing on its formation in different environments and relate quantitative and qualitative aspects with the adsorption capacity of lead and arsenic. Three soil profiles were selected in Keller Peninsula and in the Barton Peninsula, formed on andesitic basalts and andesites sulfated where pedogenic horizons with and without ornitogênica influences were sampled. In the clay fractions of amorphous minerals with sodium pyrophosphate (PYR) 0.05 and 0.1 mol dm<sup>-3</sup>, ammonium oxalate (AO) 0.1 and 0.2 mol dm<sup>-3</sup> NaOH and 0.25 and 0.5 mol dm<sup>-3</sup> was performed. After each treatment was performed X ray diffraction (XRD) (powder method) and differential X ray diffraction (DXRS). The release kinetics of  $\text{Al}^{3+}$  was performed from  $\text{CuCl}_2$  successive extractions with 1 mol dm<sup>-3</sup>. To determine the maximum adsorption capacity (MAC) of Pb and As, held for adsorption on the clay from successive additions. Mineralogical parameters were correlated with the MAC Pb and As extraction in two steps proved effective in removing amorphous minerals, allowing the quantification of labile phases and the most stable phases of these minerals. The ornitogênica activity favors the formation of amorphous minerals in more labile forms, with ratios of up to 96 % of oxides extracted with PYR 0.05 mol dm<sup>-3</sup> and 100 % for extraction with AO 0.1 mol dm<sup>-3</sup>. The content of amorphous minerals in the clay fraction was up 44 % in profiles ornitogênica activity, demonstrating that this activity contributes to the

---

<sup>2</sup> Soils Science Master Dissertation. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. Curitiba. (71 f.) February, 2014.

formation of these minerals, mainly associated with organic matter and oxides the Fe and Al. The  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \leq 2$  ratio indicates that in all the profiles there is a predominance of allophane. Amorphous minerals associated with organic matter are mainly responsible buffering the  $\text{Al}^{3+}$  in soils with ornitogênic activity. The MAC was higher for Pb (maximum of  $411,327 \text{ mg kg}^{-1}$ ) and low for the As (maximum of  $3,554 \text{ mg kg}^{-1}$ ), with the profile ornitogênic influence of penguins presented the highest values of MAC. For the Pb, the main mineralogical attributes associated with MAC are related to amorphous minerals bound to organic matter (OM) with emphasis on aluminum oxides. For the As, besides the amorphous bound OM, contribution of amorphous NaOH and extracted with AO, especially oxides of Fe. From an environmental standpoint, the rich soils of Antarctica in amorphous minerals associated with ornitogênic activity have greater power to filter pollutants such as Pb cationic and anionic lower power to filter pollutants such as As, and it is essential to predict dynamic strategies to preserve this place.

Palavras-chave: Ornitogenic activity. Allophane. Imogolite. Reactive Al. Chemisorption.

## INTRODUÇÃO GERAL

O continente Antártico, parte integrante do sistema ambiente global, possui muitas particularidades e é um ambiente muito sensível a qualquer mudança ocorrida em outros locais do planeta. Assim, atividades de pesquisa abrangendo os sistemas terrestres, marítimo e atmosférico são desenvolvidas por vários países no intuito de monitorar as mudanças globais.

A preocupação com as consequências antrópicas no ambiente Antártico fez com que em 1991 fosse criado o Protocolo ao Tratado da Antártica sobre Proteção ao Meio Ambiente, o Protocolo de Madri, que entrou em vigor em 1998. Nesse protocolo, além das diretrizes e procedimentos que devem ser adotados na execução de atividades na Antártica, os países integrantes assumem o compromisso de monitorar o impacto ambiental das atividades neste continente, devido a sua fragilidade.

Dentre os sistemas terrestres, a formação do solo no ambiente Antártico ocorre de forma mais lenta, dado às baixas temperaturas e pouca disponibilidade de água no estado líquido. Nessas condições restritas, o solo formado possui pouca proporção de argila, presença de minerais primários e quantidade significativa de minerais mal cristalizados, também chamados de minerais amorfos. Esses minerais possuem elevada área superficial específica com elevado número de grupos reativos de superfície. Por esta característica, adquirem a elevada capacidade de reter poluentes, compensando os baixos teores de argila.

Em alguns locais da região marítima da Antártica, ocorrem as chamadas pinguineiras, que são locais de concentração dos pinguins. Essa atividade juntamente com a presença de aves nidificantes, como as *Skuas*, promove a geração intensa de excretas que favorecem a pedogênese, num processo chamado ornitogênese.

A importância tanto da atividade ornitogênica quanto dos minerais amorfos assume um papel fundamental no que diz respeito à proteção ambiental da Antártica, tanto por favorecer a pedogênese quanto pelas características químicas dos minerais amorfos. Desta forma o solo age como filtro de poluentes orgânicos e inorgânicos e reduz os impactos causados pelas atividades, tanto de turismo quanto de pesquisa, realizadas na Antártica. Dentre os poluentes inorgânicos, destaque é dado ao chumbo e ao arsênio, devido à alta capacidade contaminante e persistência no sistema.

No que se trata de estudos sobre caracterização mineralógica no ambiente Antártico, a grande maioria se concentra na caracterização de minerais cristalinos. No entanto, estudos com enfoque na caracterização e quantificação dos minerais amorfos se tornam cada vez mais relevantes, pois ajudam a prever a capacidade de absorver os impactos causados pela presença humana na Antártica.

Assim, o presente estudo discutirá os minerais amorfos em solos da Ilha Rei George, Antártica Marítima, enfocando a sua formação em diferentes ambientes e a relação dos aspectos quantitativos e qualitativos com a capacidade de adsorção de chumbo e arsênio.

## **CAPÍTULO 1. MINERAIS AMORFOS E TAMPONAMENTO DE $Al^{3+}$ DA FRAÇÃO ARGILA DE SOLOS DAS PENINSULAS KELLER E BARTON, ILHA REI GEORGE, ANTÁRTICA MARÍTIMA**

### **RESUMO**

As restrições nos fatores e processos de pedogênese do continente Antártico fazem com que haja significativa ocorrência de minerais amorfos. Por outro lado, a presença de atividade ornitogênica contribui na intensificação do intemperismo químico. Por seus aspectos químicos e físicos, os minerais amorfos são de difícil caracterização e extremamente importantes no ambiente antártico por compensarem os baixos teores de argila dos solos. Objetivou-se aprimorar o método de extração sequencial e verificar o tamponamento de  $Al^{3+}$  pela fração argila de solos em diferentes ambientes de formação na Baía do Almirantado, ilha Rei George, Antártica Marítima. Na fração argila foi realizado o fracionamento dos minerais amorfos com pirofosfato de sódio (PYR) 0,05 e 0,1 mol dm<sup>-3</sup>, oxalato de amônio (OA) 0,1 e 0,2 mol dm<sup>-3</sup> e hidróxido de sódio (NaOH) 0,25 e 0,5 mol dm<sup>-3</sup>. Após cada tratamento foi realizada a difratometria de raios X (DRX) (método do pó) e a difratometria diferencial de raios X (DDRX). A cinética de liberação de  $Al^{3+}$  foi realizada a partir de extrações sucessivas com  $CuCl_2$  1 mol dm<sup>-3</sup>. A extração em duas etapas se mostrou eficiente na remoção dos minerais amorfos, permitindo a quantificação das fases mais lábeis e das fases mais estáveis desses minerais. A atividade ornitogênica favorece a formação de minerais amorfos em formas mais lábeis, com proporções de até 96% de óxidos extraídos com PYR 0,05 mol dm<sup>-3</sup> e de até 100% para extração com OA 0,1 mol dm<sup>-3</sup>. O teor de minerais amorfos na fração argila foi de até 44% nos perfis com atividade ornitogênica, demonstrando que esta atividade contribui na formação desses minerais, principalmente associados à matéria orgânica e óxidos de Fe e Al. A relação  $Al_2O_3/SiO_2 \leq 2$  indica que em todos os perfis há predomínio de alofana. Os minerais amorfos associados à matéria orgânica são os principais responsáveis no tamponamento do  $Al^{3+}$  em solos com atividade ornitogênica.

## **CHAPTER 1. AMORPHOUS MINERALS AND TAMPONADE $\text{Al}^{3+}$ OF THE CLAY FRACTION OF SOILS OF KELLER AND BARTON PENINSULAS, KING GEORGE ISLAND, MARITIME ANTARCTICA**

### **ABSTRACT**

The restrictions on the factors and processes of the pedogenesis in Antarctic continent make significant occurrence of amorphous minerals. In turn, the presence of ornitogênic activity contributes to intensification of chemical weathering. By its chemical and physical aspects, amorphous minerals are difficult to characterize and extremely important in the Antarctic environment by offsetting the low clay. Aimed to enhance the sequential extraction method and check the  $\text{Al}^{3+}$  buffering by clay soils in different environments of formation in Admiralty Bay, King George Island, Maritime Antarctica. In the clay fractions of amorphous minerals with sodium pyrophosphate (PYR) 0.05 and 0.1 mol dm<sup>-3</sup>, ammonium oxalate (AO) 0.1 and 0.2 mol dm<sup>-3</sup> NaOH and 0.25 and 0.5 mol dm<sup>-3</sup> was performed. After each treatment was performed X ray diffraction (XRD) (powder method) and differential X ray diffraction (DXRS). The release kinetics of  $\text{Al}^{3+}$  was performed from successive extractions with  $\text{CuCl}_2$  1 mol dm<sup>-3</sup>. The extraction in two steps proved effective in removing amorphous minerals, allowing the quantification of labile phases and the most stable phases of these minerals. The ornitogênic activity favors the formation of amorphous minerals in more labile forms, with ratios of up to 96 % of oxides extracted with PYR 0.05 mol dm<sup>-3</sup> and 100 % for extraction with AO 0.1 mol dm<sup>-3</sup>. The content of amorphous minerals in the clay fraction was up 44 % in profiles ornitogênic activity, demonstrating that this activity contributes to the formation of these minerals, mainly associated with organic and oxides of Fe and Al. The  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \leq 2$  ratio indicates that all profiles were mainly allophane. Amorphous minerals associated with organic matter are mainly responsible buffering the  $\text{Al}^{3+}$  in soils with ornitogênic activity.

## 1.1. INTRODUÇÃO

No continente Antártico a formação do solo é um processo muito mais lento em comparação a outros ambientes do planeta (Bockheim & Hall, 2002), dado que o intemperismo físico predomina sobre o químico (Vennum & Nejedly, 1990; Navas et al., 2008). As transformações químicas, que promovem a evolução do solo pela formação de novos minerais, são dificultadas na Antártica devido às baixas temperaturas e a pouca disponibilidade de água líquida.

Os solos da ilha Rei George, Antártica Marítima são, na sua grande maioria, desenvolvidos a partir de basaltos andesíticos afetados por retrabalhamento do Glaciar Collins (Michael et al., 2006; Simas et al., 2008) e, devido às condições restritas de formação, quantidades significativas dos minerais possuem baixa cristalinidade.

No que diz respeito à caracterização dos minerais cristalinos em solos da Antártica existem diversos trabalhos desenvolvidos com essa finalidade. Estudos como o de Vennum & Nejedly (1990), Simas et al. (2006) e Mendonça et al. (2013) demonstram que a fração argila desses solos é composta principalmente por minerais primários como mica, clorita, piroxênio, plagioclásio e quartzo. Na classe dos minerais secundários esses autores identificaram por meio da difração de raios X (DRX), principalmente, minerais 2:1, como esmectita, vermiculita, esmectita e vermiculita com hidróxi-alumínio entre camadas (EHE e VHE); jarosita; metavariscita e minerais 1:1 representados por resíduos de caulinita. Quanto aos minerais amorfos, poucos estudos tratam da caracterização e quantificação, uma vez que as técnicas normalmente empregadas nos estudos de mineralogia, como DRX não se aplica para esse grupo de minerais. Simas et al. (2006) e Mendonça et al. (2013) utilizaram a extração sequencial para a quantificação e caracterização química e a difração diferencial de raios X (DDRX) para determinar aspectos qualitativos da alofana e imogolita em solos de diferentes áreas da Antártica Marítima. A partir dessas técnicas os autores determinaram valores de minerais amorfos na fração argila variando de 14,7 a 81,6% (Simas et al., 2006) e de 33,7 a 70,5% (Mendonça et al., 2013), bem como a presença de alofana e imogolita em todos os perfis analisados.

Outro aspecto importante nessa região da Antártica é a presença de aves nidificantes e pinguins que promovem a acidificação do solo pelo acúmulo de guano (excretas das aves marinhas), modificando atributos morfológicos, químicos e físicos, acelerando o intemperismo químico num processo denominado ornitogênese (Simas et al., 2007). A

acidificação do solo decorrente desse processo favorece a transformação de minerais máficos com liberação considerável de minerais de Fe de baixa cristalinidade', que podem reagir com P oriundo da atividade oritogênica e formar minerais Fe-P amorfos e cristalinos (Simas et al., 2007; Mendonça, et al., 2013).

A ocorrência de minerais amorfos, mesmo em pequenas quantidades, concorre para compensar os baixos teores de argila dos solos da Antártica, uma vez que estes minerais possuem elevada área superficial específica (ASE), com exposição de grande número de sítios reativos como Silanol (-SiOH), Aluminol (-AlOH) e Ferrol (-FeOH) (Wada, 1989). Sua presença é comum em solos jovens derivados de cinzas vulcânicas (Wada & Higashi, 1976) e a formação de silicatos de Al amorfos, principalmente imogolita (relação Al/Si  $\geq$  2:1) e Si-alofana (relação Al/Si = 1:1) é comum em locais onde há acúmulo de silício e alumínio, devido à reduzida lixiviação desses elementos em relação às bases trocáveis do solo (Motta e Melo, 2009). Além da alta reatividade, os minerais amorfos podem contribuir de forma efetiva no tamponamento de Al<sup>3+</sup> no sistema uma vez que a dissolução de aluminossilicatos promove elevados teores solúveis desse elemento. Simas et al. (2008) trabalhando com solos oritogênicos da Antártica encontraram teores de Al trocáveis da ordem de 7,0 ( $\pm$  3,4) cmolc dm<sup>-3</sup> e em solo ácido sulfatado de 14,5 ( $\pm$  13,4) cmolc dm<sup>-3</sup>. Francelino et al. (2011) observaram valores de até 33,0 cmolc dm<sup>-3</sup> em perfis ácido sulfatado na península Keller. Assim, a quantidade de minerais amorfos e a dinâmica de liberação de Al dependem, dentre outros fatores, do material de origem e do ambiente de formação do solo.

Assim, objetivou-se com este trabalho aprimorar o método de extração sequencial proposto por Simas et al. (2006) para melhor discriminar as fases minerais amorfas e verificar o tamponamento de Al<sup>3+</sup> pela fração argila de solos de diferentes ambientes de formação nas penínsulas Keller e Barton, ilha Rei George, Antártica Marítima.

## **1.2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **1.2.1. ÁREA DE ESTUDO, AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS**

A coleta do solo foi realizada em março de 2013, durante a XXXI OPERANTAR na Ilha Rei George, Arquipélago das Shetland do Sul, Antártica Marítima (Figura 1). Visando contemplar diferentes ambientes pedogenéticos da formação Horst de Barton, foram selecionados três sítios na península Keller e um sítio na península Barton (Tabela 1). O principal critério para a amostragem do solo na península Barton foi a intensa atividade de

pinguins, uma vez que o material de origem desse sítio é similar ao perfil 1 de Keller (Tabela 1). Em toda a extensão da península Keller é comum o trânsito de pinguins, mas não se verifica a concentração das aves e formação de pinguineiras. Em cada sítio foi aberto um perfil onde coletou-se aproximadamente 4 kg de solo que, após transporte e secagem ao ar, foram tamisadas em peneira com malha de 2 mm para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA).

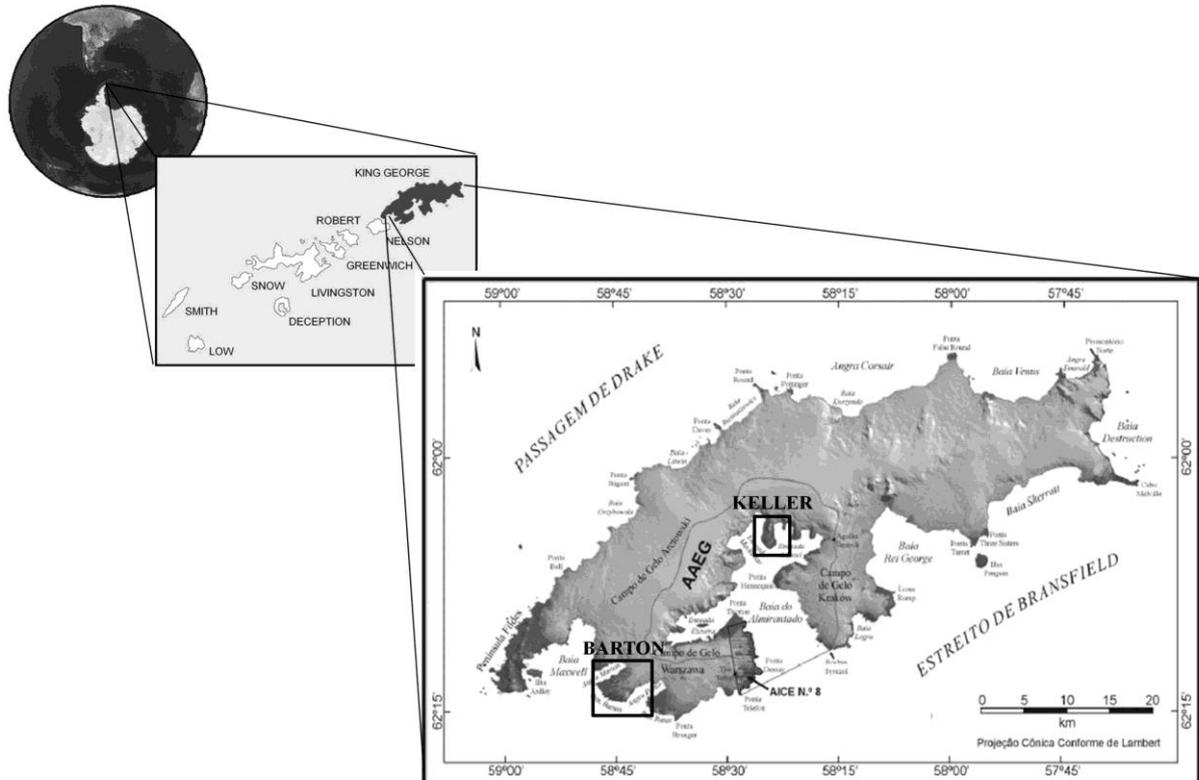


FIGURA 1 – Localização da ialha Rei George, Antártica Marítima e das penínsulas Keller e Barton. Fonte: Modificado de Arigony Neto (2000).

A descrição morfológica dos perfis (Tabela 2) foi realizada a campo (Santos et al., 2013). O sistema de classificação utilizado foi a World Reference Base of Soil Resources (ISSS, 2006) A análise granulométrica (Tabela 2) e a caracterização química da TFSA (Tabela 3) foram realizadas segundo procedimentos descritos em Embrapa (2011): análise granulométrica pelo método da pipeta; pH em água, em solução de  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  e em solução de  $\text{KCl}$   $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ; teores trocáveis de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  extraídos com  $\text{KCl}$   $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ; teores trocáveis de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e P disponível extraídos com solução de Mehlich-1; teores

de H (acidez potencial não trocável) extraídos com acetato de cálcio  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 7,0. Determinou-se também formas mais estáveis de  $\text{Al}^{3+}$  pela extração com  $\text{CuCl}_2$   $1 \text{ mol dm}^{-3}$  (Bloom et al., 1979). Para o carbono orgânico total utilizou-se o método de combustão úmida (Yeomans & Bremner, 1988).

TABELA 1. Características dos sítios amostrados nas penínsulas Keller e Barton, Ilha Rei George, Antártica Marítima.

	<b>Perfil 1</b>	<b>Perfil 2</b>	<b>Perfil 3</b>	<b>Perfil 4</b>
<b>Coordenadas</b>	UTM Fuso 21E 426005,65 m E e 3115696,43 m N	UTM Fuso 21E 425872,891 m E e 3115890,39 m N	UTM Fuso 21E 425865,91m E e 3115888,09 m N	UTM: Fuso 21E 0407785 m E e 3098499 m N
<b>Classificação (WRB 2006)</b>	Haplic Regosol (Skeletal)	Mollic Leptosol (Ornithic)	Mollic Leptosol (Ornithic)	Haplic Leptosol (Ornithic)
<b>Localização/influência ornitogênica</b>	Face oeste da península Keller, no campo de proталus Speil. Perfil aberto na lateral de moraina. Sem atividade ornitogênica	Face oeste da península Keller, em crista de proталus sob influência de ninho de skua ( <i>Catharacta lonnbergii</i> )	Face oeste da península Keller, em crista de proталus sob influência de ninho de skua ( <i>Catharacta lonnbergii</i> )	Platô Nobong, península Barton, com influencia de pinguineira ativa
<b>Altitude (m)</b>	53,3	44,8	42,6	92,6
<b>Relevo</b>	Local: forte ondulado Regional: Montanhoso	Local: Forte ondulado Regional: Montanhoso	Local: Forte ondulado Regional: Montanhoso	Local: plano/suave ondulado Regional: suave/ondulado
<b>Material de origem<sup>(1)</sup></b>	Geologia: Grupo Enseada Martel – Formação Península Keller Litologia: Andesito sulfatado/ tufos vulcânicos em depósitos glaciais Quaternários indiferenciados (moraina)	Geologia: Diques vulcânicos do Grupo Baía do Almirantado Litologia: Basalto fragmentado	Geologia: Diques vulcânicos do Grupo Baía do Almirantado Litologia: Basalto fragmentado	Geologia: Grupo Enseada Ezcurra Litologia: Andesito sulfatado
<b>Padrão do solo/ Crioturbação</b>	Estriado fraco/ Ausente	Ausente/ ausente	Ausente/ ausente	Polígonos/ Presente
<b>Regime climático</b>	Subpolar marítimo com precipitação de 370 mm ano <sup>-1</sup> e temperatura média anual de -1,8°C			
<b>Vegetação</b>	Núcleos espaçados de <i>Usnea Antarctica</i>	<i>Deschampsia antarctica</i> + briófitas ( <i>Sanionia uncinata</i> (Hedw.)) + <i>Usnea</i>	<i>Deschampsia antarctica</i> + briófitas ( <i>Sanionia uncinata</i> (Hedw.)) + <i>Usnea</i>	Úsneas e briófitas

<sup>(1)</sup> Fonte: Shaefer et al., 2004.

TABELA 2. Descrição morfológica dos perfis e análise granulométrica dos solos das penínsulas Keller e Barton, Ilha Rei George, Antártica Marítima

Horizonte	Profundidade Cm	Estrutura <sup>(1)</sup>	Consistência <sup>(2)</sup>	Cor <sup>(3)</sup>	Areia	Silte	Argila
					----- g kg <sup>-1</sup> -----		
<b>Perfil 1 - Haplic Regosol (Skeletal)</b>							
A	0 – 5	GS	Mc, F, NPl, LPe	2,5Y 2/2	442	306	252
Bi	5 – 40	BS, F, P	Mc, MF, LPl, LPe	2,5Y 6/8	481	251	268
Bi2	40 – 80	Ma	D, F, LPl, LPe	2,5Y 2/8	439	266	296
Bi3	80 - 95 <sup>+</sup>	Ma	D, F, LPl, LPe	2,5Y 2/8	412	264	324
<b>Perfil 2 - Mollic Leptsol (Ornithic)</b>							
A1	0 – 5	GS	D, Fi, NPl, NPe	10YR 3/2	649	214	136
A2	5 – 15	GS	LD, F, NPl, Pe	10YR 3/2	547	265	188
<b>Perfil 3 - Mollic Leptsol (Ornithic)</b>							
A1	0 -10	GS	D, F, NPl, NPe	10YR 3/2	690	177	133
A2	10 – 25	GS	D, F, NPl, NPe	10YR 3/2	606	202	192
B	25 – 35	BS, M, P	Mc, Fi, NPl, NPe	7,5YR 5/1	388	316	296
<b>Perfil 4 – Haplic Leptsol (Ornithic)</b>							
A	0 – 20	GS	Mc, MF, NPl, NPe	7,5YR 3/2	621	278	102
B	20 – 30	BA, F, Me	Mc, Fi, Pl, Pe	10YR 4/4	573	287	140

<sup>(1)</sup> Estrutura: tipo (GS - grãos simples, BA - blocos angulares, BS - blocos subangulares, Ma - maciça), grau de desenvolvimento (F - forte, M - moderado), tamanho (P - pequeno, Me - médio). <sup>(2)</sup> Consistência no estado seco (Mc - macia, LD - ligeiramente dura, D - dura), consistência no estado úmido (MF - muito friável, F - friável, Fi - firme), Plasticidade (Pl - plástico, NPl - Não plástico, LPl - ligeiramente plástico) e Pegajosidade (Pe - pegajoso, NPe - não pegajoso, LPe - ligeiramente pegajoso). <sup>(3)</sup> Cor úmida obtida na Munsell Soil Color Chart.

TABELA 3. Atributos químicos dos solos das penínsulas Keller e península Barton, Ilha Rei George, Antártica Marítima

Horizonte	Profundidade cm	pH			Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H	CTC		T	Al <sup>3+</sup> /H	P	CO	V	m
		H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	KCl							efetiva	pH 7						
<b>Perfil 1 - Haplic Regosol (Skeletal)</b>																		
A	0 - 5	4,9	3,9	3,6	9,3	3,0	0,2	0,4	18,2	5,2	31,0	36,2	143,8	3,5	48,1	6,0	35,4	58,7
Bi	5 - 40	4,2	3,5	3,3	4,6	1,3	0,1	0,2	27,8	7,7	34,0	41,7	155,7	3,6	19,0	4,2	14,9	81,7
Bi2	40 - 80	4,2	3,6	3,3	7,8	1,9	0,1	0,2	24,9	6,6	34,9	41,5	140,5	3,8	19,8	6,0	24,2	71,3
Bi3	80 - 95 <sup>+</sup>	4,2	3,6	3,3	9,6	2,3	0,2	0,2	24,4	5,9	36,7	42,6	131,5	4,1	23,2	6,9	28,9	66,5
<b>Perfil 2 - Mollic Leptosol (Ornithic)</b>																		
A1	0 - 5	5,5	4,7	4,2	12,0	5,3	0,3	0,5	0,7	5,3	18,9	24,1	176,9	0,1	72,0	15,3	75,1	3,9
A2	5 - 15	6,6	5,3	4,8	12,8	5,2	0,3	0,5	0,1	3,6	18,9	22,5	119,3	0,0	103,0	8,7	83,5	0,6
<b>Perfil 3 - Mollic Leptosol (Ornithic)</b>																		
A1	0 - 10	5,8	4,8	4,3	9,1	5,5	0,4	0,5	0,7	5,8	16,2	22,0	165,2	0,1	134,0	15,3	70,5	4,0
A2	10 - 25	6,8	5,5	5,0	13,9	5,3	0,4	0,6	0,1	5,7	20,3	26,0	135,3	0,0	488,0	9,6	77,7	0,5
B	25 - 35	7,1	5,7	5,0	16,7	5,5	0,3	0,6	0,1	2,7	23,2	25,9	87,6	0,0	292,0	5,1	89,2	0,4
<b>Perfil 4 - Haplic Leptosol (Ornithic)</b>																		
A	0 - 20	5,7	4,6	4,3	1,9	2,5	0,2	0,8	1,4	11,4	6,8	18,3	179,6	0,1	187,0	53,2	29,9	19,9
B	20 - 30	5,6	4,4	4,0	1,6	2,6	0,2	0,4	3,0	7,3	7,7	15,0	107,5	0,4	349,0	17,2	31,4	38,9

<sup>(1)</sup> C = carbono orgânico total; CTC efetiva = soma de bases (K<sup>+</sup> + Na<sup>+</sup> + Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>) + Al<sup>3+</sup>; CTC pH 7,0 = soma de bases (K<sup>+</sup> + Na<sup>+</sup> + Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>) + Al<sup>3+</sup> + H; T: atividade da fração argila = V: saturação por bases = (Soma de bases/CTC pH 7,0) x 100; m: saturação por alumínio = (Al<sup>3+</sup>/CTC efetiva) x 100.

### 1.2.2. SEPARAÇÃO DA FRAÇÃO ARGILA

Cerca de 40 g de TFSA foram agitadas (em agitador orbital) em 100 mL de água (pH 10,0; 1 g de carbonato de sódio em 10 litros de água) para promover a dispersão das frações. Este procedimento foi repetido em média dez vezes até a obtenção de argila suficiente para todos os procedimentos analíticos. Evitou-se o uso de soluções básicas dispersantes (como NaOH 0,2 mol dm<sup>-3</sup>) devido à grande quantidade de material amorfo na fração argila (Simas et al., 2006).

A fração areia foi retida em peneira de malha 0,053 mm e as frações silte e argila recolhidas em provetas de 1000 mL, as quais foram separadas por sedimentação baseando-se na Lei de Stokes (Gee & Bauder, 1986).

### 1.2.3. ANÁLISE SEQUENCIAL DOS MINERAIS AMORFOS DA FRAÇÃO ARGILA

O método de extração sequencial de minerais amorfos proposto por Simas et al. (2006) é composto de três etapas: 1) pirofosfato de sódio 0,1 mol dm<sup>-3</sup>; 2) oxalato de amônio 0,2 mol dm<sup>-3</sup> e 3) hidróxido de sódio 0,5 mol dm<sup>-3</sup>. A partir desse método foram incluídas outras três etapas para possibilitar uma melhor separação das fases minerais de baixa cristalinidade: 1) pirofosfato de sódio 0,05 mol dm<sup>-3</sup>; 2) pirofosfato de sódio 0,1 mol dm<sup>-3</sup>; 3) oxalato de amônio 0,1 mol dm<sup>-3</sup>; 4) oxalato de amônio 0,2 mol dm<sup>-3</sup>; 5) hidróxido de sódio 0,25 mol dm<sup>-3</sup>; 6) hidróxido de sódio 0,5 mol dm<sup>-3</sup>.

#### 1.2.3.1. Extração com pirofosfato de sódio (PYR) (Dahlgreen, 1994)

Para a separação de Al e Fe amorfos ligados à matéria orgânica foram pesadas amostras de 1,5 g de argila que receberam 150 mL de Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup> pH 10,0. Ao resíduo desta extração foi realizada uma segunda extração adicionando-se 150 mL de Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,1 mol dm<sup>-3</sup> a pH 10,0. Em ambas as extrações as amostras foram agitadas em agitador orbital por 16 h.

#### 1.2.3.2. Extração com oxalato de amônio (OA) (Schwertmann, 1973)

Em ausência de luz as amostras previamente tratadas com PYR receberam 150 mL de C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,1 mol dm<sup>-3</sup> a pH 3,0. Ao resíduo desta extração foi realizada uma segunda extração adicionando-se 150 mL de C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,2 mol dm<sup>-3</sup> a pH 3. Em ambas as extrações as amostras foram agitadas em agitador orbital por 4 h.

1.2.3. Extração com hidróxido de sódio (NaOH) (Jackson et al., 1986, modificado por Melo et al., 2002a, 2002b)

Para retirada dos aluminossilicatos amorfos foram pesadas em béqueres de Teflon 0,4 g de argila tratada com PYR e OA, adicionando-se 2 mL de NaOH 0,25 mol dm<sup>-3</sup>. Os béqueres foram mantidos em banho de areia por 2,5 min 200°C onde foi adicionado a cada amostra 98 mL de NaOH com a mesma concentração, solução esta previamente colocada em banho de areia para manter a temperatura de 200°C. Ao resíduo desta extração, foi realizada uma segunda extração com NaOH 0,5 mol dm<sup>-3</sup> nas mesmas condições acima citadas.

Os procedimentos comuns a todas as etapas foram: antes das extrações as amostras foram tamisadas em malha de 0,053 mm e secas por 24 h em estufa a 40°C; as amostras foram pesadas antes e depois de receberem cada tratamento para posterior cálculo da massa removida em cada extração; após cada extração foi realizada a remoção do excesso de sais com (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5 mol dm<sup>-3</sup> e água deionizada; para coleta de extrato e descarte das soluções e da água de lavagem, os tubos com as amostras foram centrifugados a 3500 rpm, durante 10 min; os extratos foram preservados com HNO<sub>3</sub> 3% e armazenados em frascos âmbar sob refrigeração.

Os teores de Al, Fe, Si, Mn e P nos extratos de PYR e OA foram determinados por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Nos extratos de NaOH os teores de Al, Fe e Mn foram determinados por espectrometria de absorção atômica e os teores de Si e P por espectrofotometria UV-Vis (Korndorfer et al., 2004). Os resultados para Al, Fe, Si, Mn e P foram convertidos para percentagem de óxidos.

A massa total removida em cada tratamento foi estimada pela Equação (1) (Simas et al., 2006):

$$T_i = Y_i + X_i + Z_i \quad \text{Equação (1)}$$

$T_i$  = massa total removida para amostra  $i$  (em g kg<sup>-1</sup>);

$Y_i$  = massa removida pela extração com pirofosfato de sódio (em g kg<sup>-1</sup>);

$X_i$  = (0,001\*massa removida pela extração com oxalato de amônio (em g kg<sup>-1</sup>)) \* (1000- $Y_i$ );

$Z_i$  = (0,001\*massa removida pela extração com NaOH (em g kg<sup>-1</sup>)) \* (1000-( $X_i+Y_i$ )).

#### 1.2.4. IDENTIFICAÇÃO DOS MINERAIS AMORFOS DA FRAÇÃO ARGILA POR DIFRATOMETRIA DIFERENCIAL DE RAIOS X

Para identificação dos minerais da argila natural e nos resíduos das extrações sequenciais, amostras com cerca de 0,5 g foram analisadas por difratometria de raios X (DRX) (método do pó). Utilizou-se difratômetro com goniômetro vertical, velocidade angular do goniômetro de  $0,5 \text{ } ^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$ , com amplitude de 2 a  $50 \text{ } ^\circ 2\theta$  e equipado com tubo de Cu e filtro de Ni. O tubo de raios X foi operado a 20 mA e 40 kV. A difratometria diferencial de raios X (DDRX) foi obtida pela subtração dos valores de intensidade obtidos para a argila natural pelos valores de intensidade obtidos para a argila tratada com PYR, dos valores das intensidades da argila tratada com PYR pelos valores de intensidade da argila tratada com OA e dos valores de intensidades da argila tratada com OA pelos valores de intensidade da argila tratada com NaOH (Campbell & Schwertmann, 1985; Dahlgreen, 1994; Schulze, 1994).

#### 1.2.5. pH EM SOLUÇÃO DE FLUORETO DE SÓDIO (NaF) (Bolland et al., 2006)

Para estimativa da quantidade de grupos hidroxilados de superfície da TFSA, argila natural e argila pós-tratamento com OA, pesou-se 0,5 g dessas frações e adicionou-se 20 mL de NaF  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ . A suspensão foi agitada durante uma hora e centrifugada a 3500 rpm, na qual foi determinado o pH.

#### 1.2.6. CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE ALUMÍNIO DA FRAÇÃO ARGILA (Blom et al., 1979)

Em tubos de centrífuga de 50 mL foram pesadas em duplicata 2,0 g de argila natural que receberam 20 mL de solução de  $\text{CuCl}_2$   $1 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 2,8. As amostras foram agitadas em agitador orbital por 30 min e, em seguida, centrifugadas a 3500 rpm por 10 min. A cinética de liberação de  $\text{Al}^{3+}$  foi obtida a partir do valor acumulado de dez extrações sucessivas. Nos extratos obtidos determinou-se o teor de Al por espectrometria de absorção atômica.

### 1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 1.3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PERFIS DE SOLOS

De forma geral, os perfis apresentaram baixo desenvolvimento pedogenético, o que está de acordo com o predomínio do intemperismo físico ao químico, mesmo nessa região marítima onde as temperaturas no verão são mais amenas e ocorre maior disponibilidade de água líquida devido ao derretimento da neve acumulada durante o inverno. O perfil 1,

localizado na península Keller (Figura 2 A e B), apresentou maior desenvolvimento comparado aos demais perfis analisados (Tabela 2). Isso pode ser constatado pela profundidade e pela espessura do horizonte B, no qual se verifica a presença de estrutura do tipo bloco subangulares com consistência ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa (Tabela 2). Esse maior desenvolvimento também é coerente com os maiores teores de argila e menor relação silte/argila, como também observado por Simas et al. (2008) e Francelino et al. (2011) em solos derivados de andesito sulfatado na península Keller. O material de origem deste perfil, andesito sulfatado com tufo vulcânico (Tabela 1), ao sofrer intemperismo tem reação mais ácida (pH 4,2 no horizonte B), libera altos teores de  $Al^{3+}$  (18,2 a 27,8  $cmol_c\ dm^{-3}$ ) (Tabela 3), o que acelera as reações de hidrólise do intemperismo químico (Francelino et al., 2011; Souza et al., 2012). A manutenção ou a pouca lixiviação do  $Al^{3+}$  desse sistema é favorecida pelos altos valores de CTC efetiva dos horizontes (31,0 a 36,7  $cmol_c\ kg^{-1}$ ) e pela reduzida precipitação média do local (370  $mm\ ano^{-1}$ ). A elevada relação  $Al^{3+}/H$  aliada a semelhança entre os valores de CTC efetiva e CTC pH 7 demonstra que o  $Al^{3+}$  é o principal componente de acidez do solo do perfil 1 (Motta & Melo, 2009). A mineralogia da fração argila é composta por hidrobiotita, clorita, caulinita, mica, jarosita e natrojarosita (Figura 3). A discreta reflexão da clorita é devido a sua instabilidade em solos muito ácidos (Allen & Hajek, 1989), como no solo em questão. A presença de jarosita e natrojarosita é justificada pela condição mais ácida que juntamente com a oxidação de pirita pode resultar em sulfato ácido, com precipitação desses minerais (Simas et al., 2006).

O perfil 2, localizado na península Keller (Figura 2 C e D; Tabela 1), é o perfil menos desenvolvido, apresentando estrutura tipo grão simples e consistência molhada não plástica e não pegajosa. Já o perfil 3 (Figura 2 E e F), apesar de estar localizado próximo ao perfil 2, apresentou maior desenvolvimento e presença de horizonte B com estrutura em blocos subangulares. Nestes dois perfis ocorre atividade ornitogênica de *Skuas* (*Catharacta* sp.) que contribuem com a adição de MO, indiretamente ao construírem seus ninhos ou diretamente pela deposição de guano. Nota-se que no perfil 3, mais desenvolvido em relação ao perfil 2, ocorre menor quantidade de vegetação representada por *Deschampsia antarctica*, briófitas (*Sanionia uncinata* (Hedw.)) e usneas. A mineralogia da fração argila dos perfis 2 e 3 (Figura 4 e 5) é composta por hidrobiotita, mica, leucofosfita, metavariscita, clorita e caulinita. A alteração da biotita, presente nas rochas máficas como basalto, resulta na formação do mineral interstratificado hidrobiotita (Wilson, 1999; Azzone & Ruberti, 2010).

A atividade ornitogênica é fundamental no processo de fosfatização destes perfis, onde os constituintes do guano promovem à acidificação do solo, lixiviação de bases trocáveis, transformação de minerais primários e liberação de formas amorfas e solúveis de Fe, Al e K que reagem com o P ornitogênico formando minerais fosfatados como leucofosfita e metavariscita (Mendonça et al., 2013) (Figura 4 e 5).

O perfil 4, localizado na península Barton (Figura 2 G e H), apresenta o horizonte A com os menores teores de argila, estrutura tipo grão simples, consistência molhada não plástica e não pegajosa e o horizonte B com desenvolvimento de estrutura do tipo blocos angulares e consistência plástica e pegajosa (Tabela 2). O material de origem deste perfil, andesito sulfatado, é o mesmo do perfil 1 porém diferindo no que se refere a atividade ornitogênica. O perfil 4 foi coletado em pinguineira e, portanto, com deposição contínua de guano. A baixa relação  $Al^{3+}/H$  e a maior diferença entre CTC efetiva e CTC pH 7 demonstram que o H é o principal componente de acidez no perfil 4 (Motta & Mello, 2009), provavelmente em decorrência das cargas pH dependentes que podem ser oriundas tanto da MO quanto de minerais amorfos.

A influência ornitogênica contribuiu significativamente nos teores de P e CO mais elevados nos perfis 2, 3 e 4 quando comparados ao perfil 1. Porém para o P o valor máximo de  $488 \text{ mg kg}^{-1}$  obtido no horizonte A2 do perfil 3 é inferior aos descritos em outros trabalhos também na Ilha Rei George, como de Simas et al., 2006 e Mendonça et al., 2013 que determinaram valores de 3.182 e  $1.421 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente. Essa menor quantidade de P solúvel está relacionada a menor acumulação de guano oriunda da atividade ornitogênica nas áreas amostradas para este estudo.

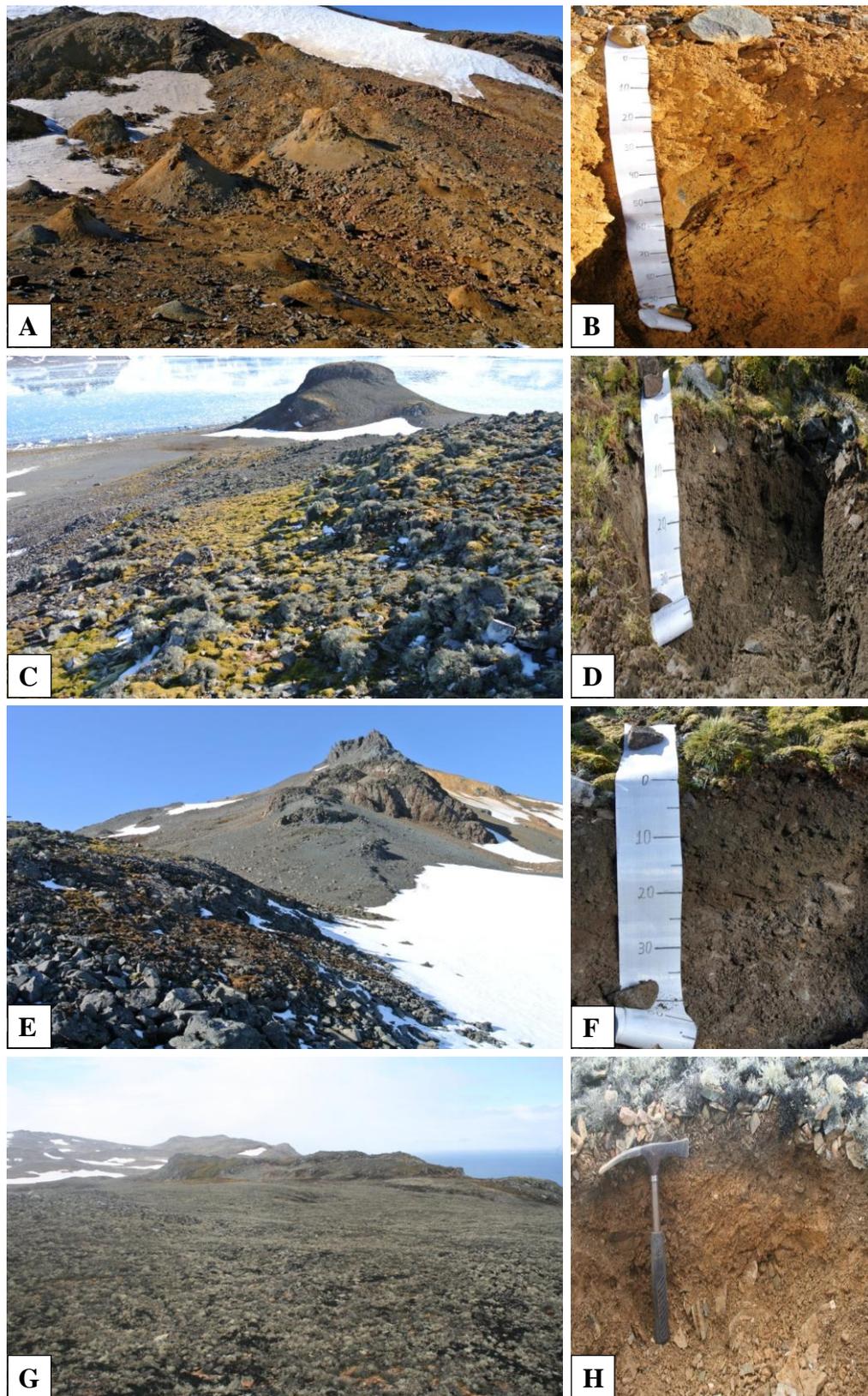


FIGURA 2. Paisagem e detalhes dos perfis de solos. Península Keller: Perfil 1: (A e B); Perfil 2: (C e D); Perfil 3: (E e F); península Barton: Perfil 4: (G e H).

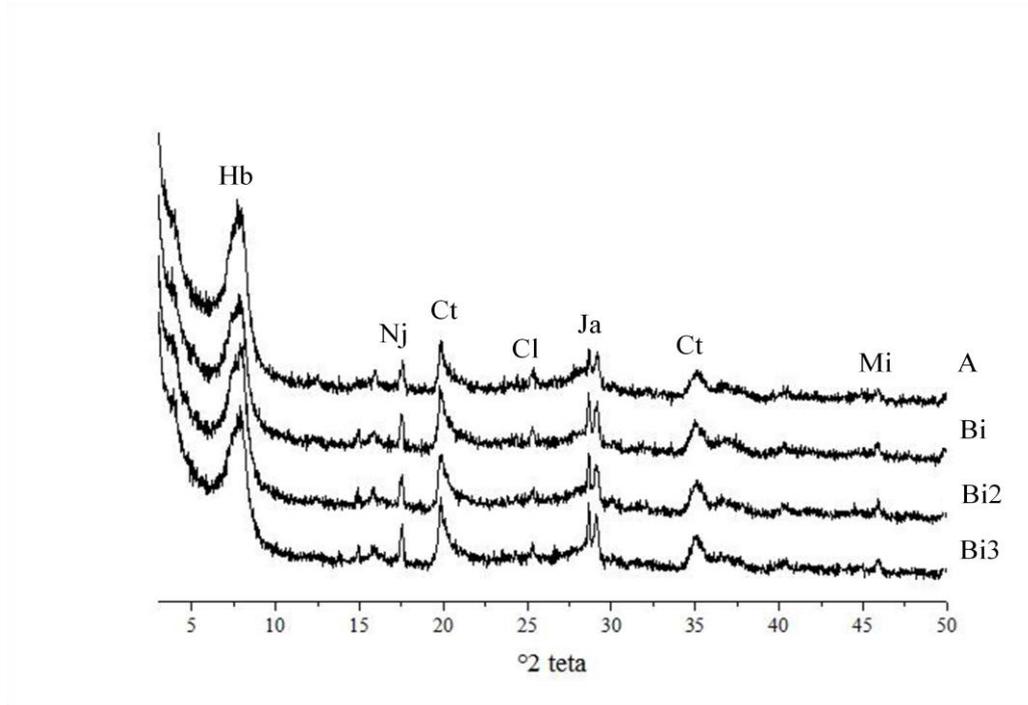


FIGURA 3. Difratoqramas de Raios X (radiação Cu-K $\alpha$ ) da fração argila dos horizontes A, Bi, Bi2 e Bi3 do Perfil 1, península Keller, ilha rei George, Antártica Marítima. Hb: hidrobiotita, Nj: natrojarosita, Ct: caulinita, Cl: clorita, Ja: jarosita, Mi: mica.

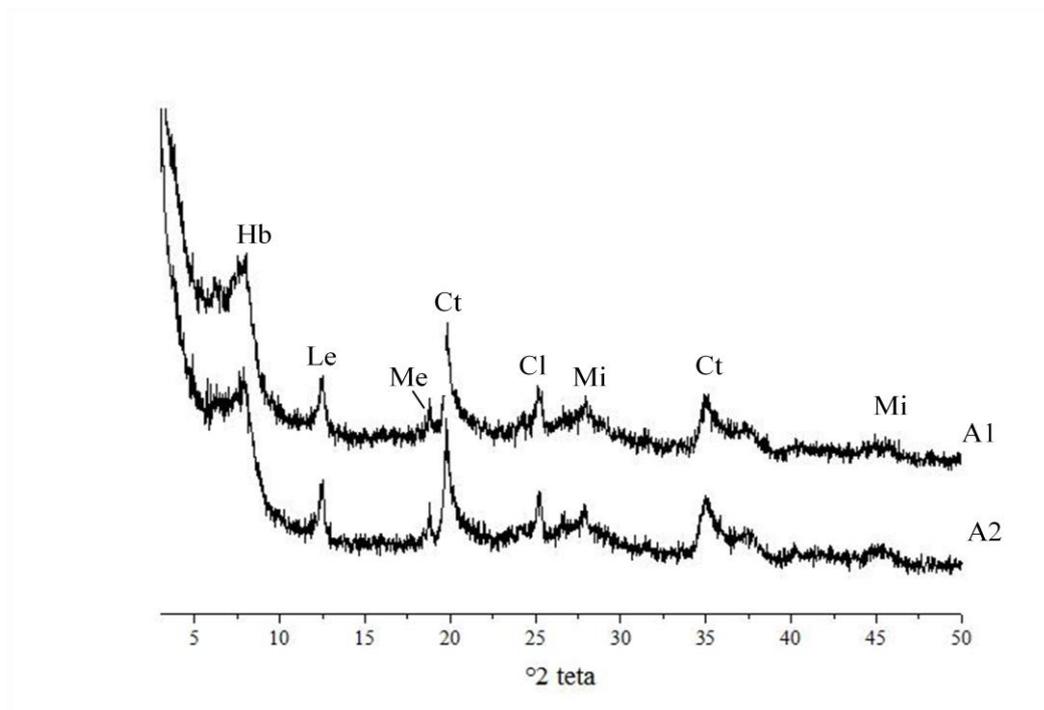


FIGURA 4. Difratoqramas de raios X (radiação Cu-K $\alpha$ ) da fração argila dos horizontes A1 e A2 Perfil 2, península Keller, ilha rei George, Antártica Marítima. Hb: hidrobiotita, Le: leucofosfita, Me: metavariscita, Ct: caulinita, Cl: clorita, Mi: mica.

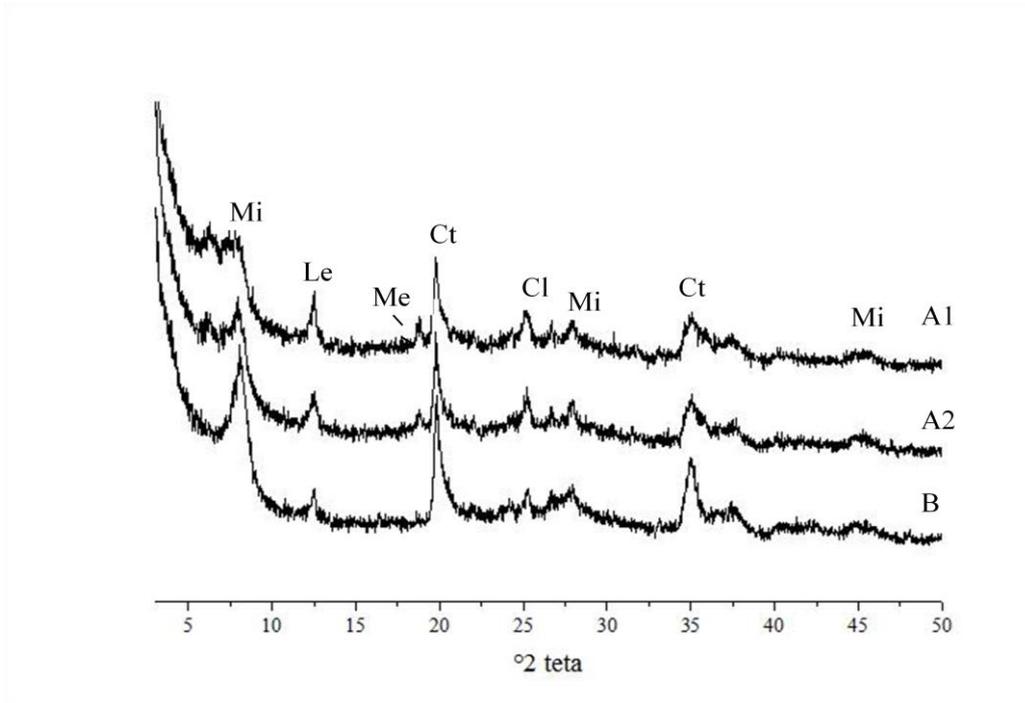


FIGURA 5. Difratoigramas de raios X (radiação Cu-K $\alpha$ ) da fração argila dos horizontes A1, A2 e B do Perfil 3, península Keller, ilha Rei George, Antártica Marítima. Mi: mica, Le: leucofosfita, Me: metavariscita, Ct: caulinita, Cl: clorita.

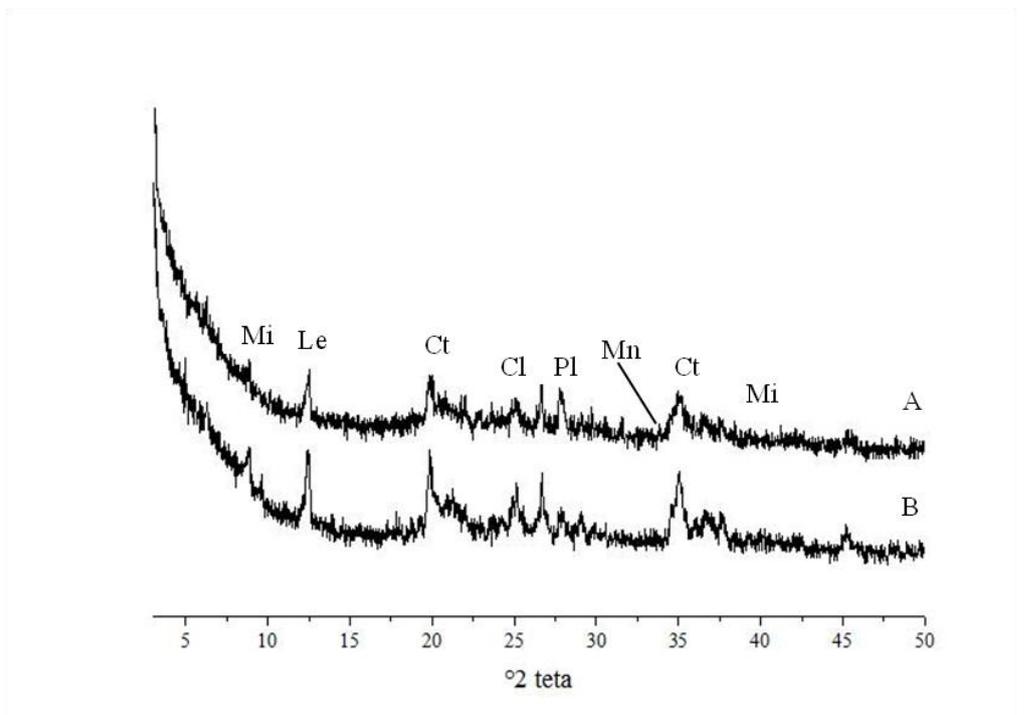


FIGURA 6. Difratoigramas de raios X (radiação Cu-K $\alpha$ ) da fração argila dos horizontes A e B do Perfil 4, península Barton, ilha Rei George, Antártica Marítima. Mi: mica, Le: leucofosfita, Ct: caulinita, Cl: clorita, Pl: plagioclásio, Mn: minualita.

### 1.3.2. QUANTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MINERAIS AMORFOS DA FRAÇÃO ARGILA

Os valores de pH em NaF (Tabela 4) mostram maiores quantidades de mineral amorfo no perfil 4, uma vez que tanto na TFSA quanto na argila natural e após tratamento com OA, os valores foram superiores aos demais perfis. De maneira geral, valores de pH em NaF acima de 9,5 são indicativos da presença significativa de minerais amorfos no solo (FAO, 2006), que devido a alta exposição de grupos funcionais -OH promove a elevação do pH após troca pelo F<sup>-</sup> (Bower & Hatcher, 1967). O pH original da solução de NaF é de 7,5. A maior diferença entre os valores de pH da argila natural e após tratamento com OA no perfil 4 indica o predomínio de óxidos de Fe amorfos e minerais amorfos ligados a MO. Estes valores de pH em NaF 1 mol dm<sup>-3</sup> estão próximos aos valores médios encontrados por outros autores em solos ricos em minerais amorfos de origem vulcânica: 9,9 e 10 para os horizontes A e B de 12 solos de origem vulcânica na Europa (Garcia-Rodeja et al., 2004); entre 9,7 e 11,5 em quatro Andossolos no Japão (Shoji & Ono, 1978).

A atividade ornitogênica favoreceu a formação de minerais amorfos em fases mais lábeis, principalmente os extraídos com PYR e OA (Tabela 5). Nos perfis 2,3 e 4, a extração com menor concentração de PYR (0,05 mol dm<sup>-3</sup>) já foi responsável pela solubilização de 47 a 95% para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de 17 a 80% para SiO<sub>2</sub> e de 42 a 96% para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de formas amorfas associadas a essa fase (minerais amorfos associados a MO). Na extração com OA a primeira concentração utilizada (0,1 mol dm<sup>-3</sup>) extraiu a totalidade dessas fases de minerais amorfos (óxidos de Fe e Al amorfos) (Tabela 5). No perfil 1, sem influência ornitogênica, a extração com menor concentração com PYR (0,05 mol dm<sup>-3</sup>) extraiu de 31 a 56 % para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de 12 a 22 % para SiO<sub>2</sub> e de 36 a 47 % para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Na extração com OA, apenas no horizonte A foi constatada duas fases com proporções da fase mais lábil (extraída com OA 0,1 mol dm<sup>-3</sup>) de 66% para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de 49% para SiO<sub>2</sub> e de 53% para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nesta distribuição, o perfil 4 é o que apresentou a maior liberação de óxidos amorfos na forma mais lábil (primeira extração das fases PYR e OA) provavelmente devido a deposição constante e mais recente de guano.

Em todos os perfis ambas as concentrações de NaOH extraíram principalmente Al e Si. Soluções básicas diluídas foram utilizadas com sucesso por outros autores para extração de minerais aluminossilicatos amorfos na fração argila de solos (Jackson et al., 1986; Melo et al., 2002a, 2002b). Particularmente para o Si, a concentração de NaOH 0,25 mol dm<sup>-3</sup> (forma mais lábil) extraiu baixas quantidades. As proporções dessa fase variaram de 15 a 78% para

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , de 2 a 5% para  $\text{SiO}_2$  e de 97 a 100% para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , indicando que os aluminossilicatos amorfos mais ricos em Si estão majoritariamente em formas mais estáveis. Contudo, não se pode negligenciar a maior capacidade de extração de soluções básicas para compostos ou minerais ricos em Al em relação às formas de Si.

Os valores de  $\text{P}_2\text{O}_5$  extraídos com PYR foram muito elevados, inclusive no perfil 1 que não apresentou influência ornitogênica. Estes valores elevados podem ser justificados pelo material de origem desses solos (andesito sulfatado), que possui minerais acessórios fosfatados como apatita  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3[\text{F}, \text{OH}, \text{Cl}]$ . Além disso, a deposição pretérita de material orgânico e a contribuição de áreas adjacentes, com influência ornitogênica de Skuas (perfil 2 e 3), podem ter contribuído para estes valores elevados. Esses dados indicam que a base para a formação da fase amorfa ligada a matéria orgânica foram os compostos de P. A solução de OA foi eficiente na remoção dos minerais amorfos ricos em P, principalmente no perfil 1. Os teores de  $\text{P}_2\text{O}_5$  no perfil 1 chegaram a  $28 \text{ g kg}^{-1}$  no horizonte Bi, valor que é superior aos determinados nos perfis ornitogênicos. Apesar disso, a presença de minerais fosfatados como leucofosfita, minulita e metavarescita só foram verificados nos perfis com influência ornitogênica (perfil 2, 3 e 4), a partir da DRX (Figuras 4,5 e 6, respectivamente).

A relação  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (Tabela 6), obtida a partir dos valores da extração com OA indica o predomínio de alofana rica em Si no perfil 1 e imogolita e, ou, alofana rica em Al nos perfis 2 a 4. De acordo Dahlgren (1994) imogolita apresenta morfologia tubular e alta razão molar de Al/Si ( $\geq 2/1$ ), enquanto alofana rica em Al possui composição similar a imogolita (razão molar Al/Si de  $\geq 2:1$ ), porém com morfologia diferente, já Si-alofana possui menor relação Si/Al (1:1). Outros trabalhos também realizados na ilha Rei George, como o de Simas et al. (2006) e de Mendonça et al. (2013) apresentam valores da relação Al/Si superiores, variando de 0,9 a 5,3 e de 1,3 a 8,2, respectivamente. Os silicatos de Al amorfos, imogolita e alofana, são formados preferencialmente em condições de pH em água maior do que 4,9, uma vez que em condições mais ácidas há predomínio dos complexos Al-húmus (Shoji & Fujiwara, 1984). Em valores de pH menor que 4,9 a complexação de Al pela MO exerce um efeito anti-alofânico, indisponibilizando-o para as reações com a sílica e formação de alofana ou imogolita (Broquen et al., 2005; Garcia-Rodeja et al., 2004; Dahlgren et al., 1993).

A análise da DDRX dos perfis evidenciou a presença tanto de imogolita quanto de alofana (Figura 7). No perfil 1 nota-se ainda que a extração com NaOH promoveu a

dissolução da jarosita, o que pode ser percebido pela ausência do pico característico desse mineral após tratamento com NaOH.

A massa total removida no perfil 1 variou de 15,2 a 18,5 % (Tabela 6) e está dentro da faixa de 14 a 27 % observados por Simas et al. (2006) também na península Keller em perfis sobre o mesmo material de origem (andesito sulfatado). Já nos perfis com influência ornitogênica, os mesmos autores obtiveram valores de 36 a 81 %, semelhantes aos obtidos por Mendonça et al. (2013) de 34 a 70 % em solos da península Fildes, ilha rei George, Antártica Marítima. Esses valores estão bem acima do maior valor obtido no presente estudo de 47,8 % no horizonte A do perfil 4. Ainda, observa-se que em todos os perfis a contribuição dos minerais extraídos com PYR + OA variou de 49 (perfil 1) a 76 % (perfil 3) do total dos minerais amorfos. A partir desta proporção, no perfil 1 houve maior contribuição dos amorfos extraídos com OA com valores variando de 40 a 50 % e nos perfis 2, 3 e 4 (com influência ornitogênica) de 30 a 47 %. Desta forma, no perfil 1 nota-se a significativa contribuição dos óxidos de Fe e Al amorfos, enquanto nos perfis 2, 3 e 4 além desses, dos amorfos ligados a MO. Corroborando com o trabalho de Simas et al. (2006), no qual a extração de OA representou 80 % do total de minerais amorfos extraídos no perfil sem influência ornitogênica e a extração com PYR representou 73 % do total de amorfos no perfil com influência ornitogênica.

TABELA 4. pH em NaF 1 mol dm<sup>-3</sup> nas frações terra fina seca ao ar (TFSA), argila natural e argila após tratamento com oxalato de amônio (OA) dos solos das penínsulas Keller e Barton, ilha Rei George, Antártica Marítima

Hor.	Prof. cm	TFSA	Argila natural	Após AO	Natural - OA
----- pH -----					
<b>Perfil 1 - Haplic Regosol (Skeletal)</b>					
A	0 - 5	8,5	8,8	8,4	0,4
Bi	5 - 40	8,2	8,6	8,3	0,3
Bi2	40 - 80	8,2	8,6	8,3	0,3
Bi3	80 - 95 <sup>+</sup>	8,2	8,6	8,3	0,3
<b>Perfil 2 - Mollic Leptosol (Ornithic)</b>					
A1	0 - 5	8,7	8,9	8,6	0,3
A2	5 - 15	9,0	9,1	8,7	0,4
<b>Perfil 3 - Mollic Leptosol (Ornithic)</b>					
A1	0 - 10	8,7	9,1	8,6	0,5
A2	10 - 25	9,4	9,5	8,8	0,7
B	25 - 35	8,6	8,8	8,5	0,3
<b>Perfil 4 - Haplic Leptosol (Ornithic)</b>					
A	0 - 20	9,8	10,1	9,0	1,1
B	20 - 30	9,0	9,5	8,7	0,8

TABELA 5. Teores de óxidos obtidos pelas extrações sequenciais com pirofosfato de sódio, oxalato de amônio e hidróxido de sódio na fração argila de solos das penínsulas Keller e Barton, ilha Rei George, Antártica Marítima

Hor.	Prof. cm	Pirofosfato de sódio										Oxalato de amônio										Hidróxido de sódio																											
		0,05	0,1	0,05	0,1	0,05	0,1	0,05	0,1	0,05	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,25	0,5	0,25	0,5	0,25	0,5	0,25	0,5	0,25	0,5																		
----- mol dm <sup>-3</sup> -----																																																	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					SiO <sub>2</sub>					Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					MnO <sub>2</sub>					P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					SiO <sub>2</sub>					Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					MnO <sub>2</sub>					P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
----- g kg <sup>-1</sup> -----																																																	
<b>Perfil 1 - Haplic Regosol (Skeletal)</b>																																																	
A	0 - 5	2,8	2,5	1,1	5,1	2,0	2,3	0,0	0,0	687,0	139,3	4,7	2,4	3,9	4,0	10,63	9,33	0,1	0,0	16,4	2,2	1,6	0,4	0,2	5,8	0,2	0,0	0,0	0,0	0,6	0,4																		
Bi	5 - 40	2,3	2,5	1,2	5,8	2,0	2,7	0,0	0,0	675,5	140,2	4,1	0,0	3,9	0,0	9,90	0,02	0,0	0,0	19,4	0,9	1,9	2,7	0,3	11,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,5	0,2																		
Bi2	40 - 80	1,7	1,4	1,2	4,2	1,7	2,6	0,0	0,0	673,5	142,3	3,3	0,0	3,6	0,0	8,20	0,01	0,0	0,0	28,0	0,9	0,7	4,2	0,3	12,3	0,2	0,0	0,0	0,0	0,5	0,3																		
Bi3	80 - 95 <sup>+</sup>	1,8	4,0	1,2	8,4	1,5	2,7	0,0	0,0	662,3	143,5	3,4	0,0	3,8	0,0	6,87	0,01	0,0	0,0	20,7	0,7	2,2	4,0	0,3	12,1	0,3	0,0	0,0	0,0	0,5	0,3																		
<b>Perfil 2 - Mollic Leptsol (Ornithic)</b>																																																	
A1	0 - 5	2,4	2,6	1,0	4,6	1,3	1,6	0,6	0,3	686,3	149,2	9,3	0,0	5,1	0,0	10,6	0,0	1,6	0,0	12,7	0,7	4,6	5,2	0,3	8,1	0,4	0,0	0,0	0,0	0,5	0,1																		
A2	5 - 15	2,3	2,6	0,9	4,0	1,2	1,7	0,3	0,2	698,1	148,2	11,0	0,0	5,6	0,0	11,4	0,0	1,8	0,0	12,6	0,7	6,9	4,9	0,4	8,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1																		
<b>Perfil 3 - Mollic Leptsol (Ornithic)</b>																																																	
A1	0 - 10	4,4	3,1	1,0	3,8	2,6	2,5	0,6	0,3	703,2	148,5	11,4	0,0	5,7	0,0	12,0	0,0	1,9	0,0	15,5	0,6	4,4	4,5	0,4	8,6	0,5	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1																		
A2	10 - 25	8,5	4,4	0,8	4,4	7,7	3,7	0,5	0,2	707,7	153,9	11,8	0,0	6,4	0,0	10,3	0,0	2,1	0,0	14,6	0,5	3,4	4,6	0,4	8,5	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1																		
B	25 - 35	1,4	1,5	1,0	3,8	0,6	0,7	0,1	0,1	697,3	142,9	5,3	0,0	4,3	0,0	4,3	0,0	0,8	0,0	12,7	0,3	3,5	5,7	0,2	8,3	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0																		
<b>Perfil 4 - Haplic Leptsol (Ornithic)</b>																																																	
A	0 - 20	13,6	0,7	1,4	0,3	12,3	0,6	0,4	0,0	722,8	172,0	24,0	0,0	12,1	0,0	27,6	0,1	0,8	0,0	18,1	4,1	7,8	5,8	0,7	12,7	0,7	0,0	0,0	0,0	0,7	0,2																		
B	20 - 30	7,4	2,9	0,8	2,9	7,0	2,5	0,2	0,1	753,9	3,5	11,5	0,0	6,3	0,0	17,5	0,0	0,7	0,0	8,2	1,5	15,9	9,7	0,6	14,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,8	0,4																		

TABELA 6. Remoção de massa da fração argila dos solos das penínsulas Keller e Barton, Ilha Rei George, Antártica Marítima, pelas extrações sequenciais com pirofosfato de sódio (PYR), oxalato de amônio (OA) e hidróxido de sódio (NaOH) e relação  $Al_2O_3/SiO_2$  extraída com OA

Hor.	Prof. cm	PYR ( $mol\ dm^{-3}$ )		OA ( $mol\ dm^{-3}$ )		NaOH ( $mol\ dm^{-3}$ )		Total	PYR + OA	$Al_2O_3/SiO_2$	
		0,05	0,1	0,1	0,2	0,25	0,5				
		----- % -----									
<b>Perfil 1 - Haplic Regosol (Skeletal)</b>											
A	0 - 5	1,7	0,0	6,0	1,3	5,4	0,8	15,2	9,0	1,2	
Bi	5 - 40	0,6	0,1	6,5	1,1	6,3	0,7	15,2	8,3	1,1	
Bi2	40 - 80	0,5	2,2	7,6	0,8	6,5	0,9	18,5	11,1	0,9	
Bi3	80 - 95 <sup>+</sup>	1,1	0,4	5,5	0,9	6,0	1,9	15,7	7,8	0,9	
<b>Perfil 2 - Mollic Leptsol (Ornithic)</b>											
A1	0 - 5	2,8	0,1	5,0	1,4	4,2	1,6	15,1	9,2	1,8	
A2	5 - 15	2,1	0,2	5,5	1,6	4,2	1,5	15,1	9,4	2,0	
<b>Perfil 3 - Mollic Leptsol (Ornithic)</b>											
A1	0 - 10	4,1	0,7	5,2	1,2	4,3	1,3	16,8	11,2	2,0	
A2	10 - 25	6,3	1,5	4,5	1,1	3,2	0,9	17,5	13,4	1,9	
B	25 - 35	1,6	0,7	2,8	0,4	2,4	1,9	9,9	5,6	1,2	
<b>Perfil 4 - Haplic Leptsol (Ornithic)</b>											
A	0 - 20	15,5	3,6	8,2	4,3	10,4	1,8	43,9	31,7	2,0	
B	20 - 30	5,0	1,2	4,7	3,0	5,6	1,8	21,2	13,9	1,8	

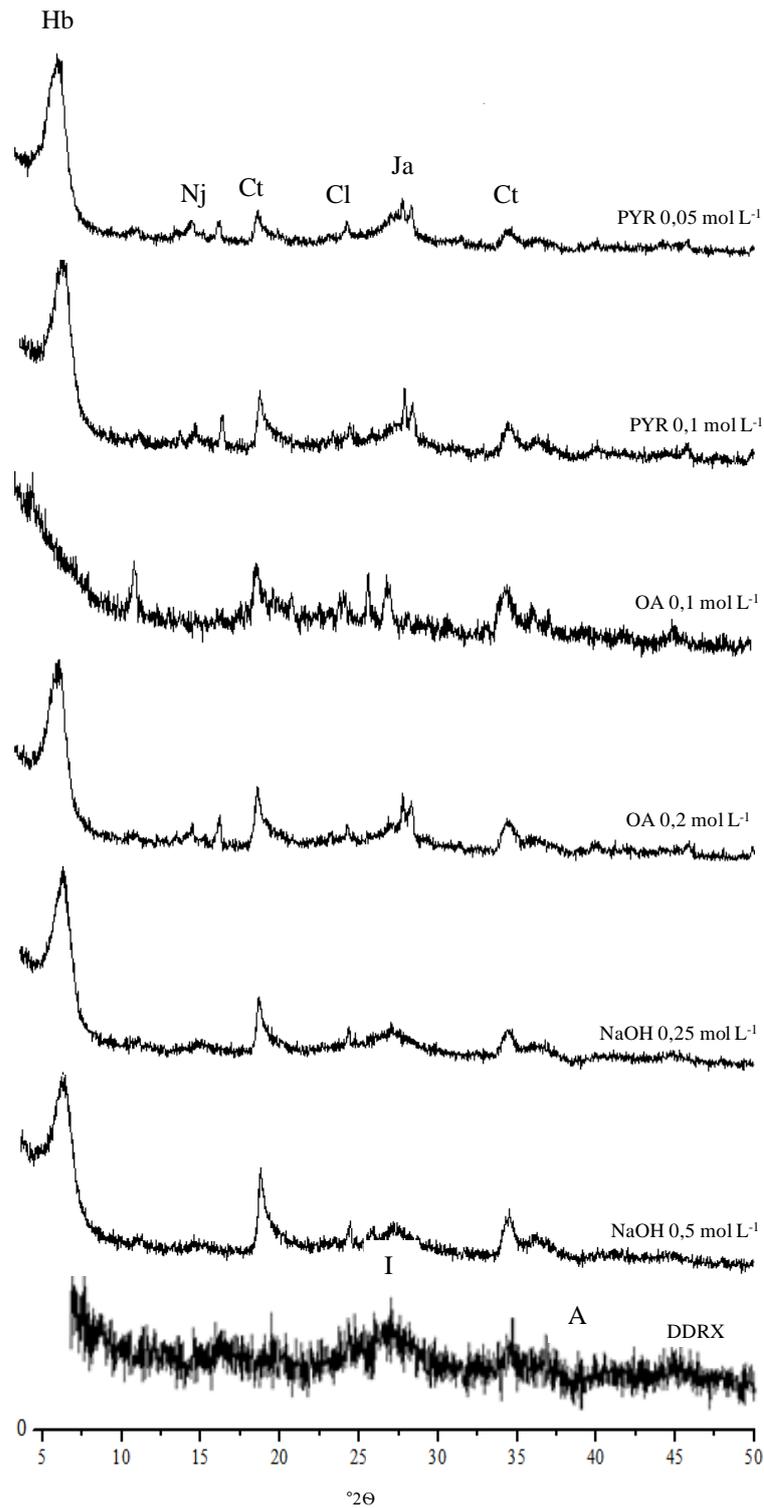


FIGURA 7. Difratogramas de raios X da fração argila após tratamentos sequenciais e a ocorrência de minerais amorfos no padrão de difração diferencial de raios X (DDRX) (padrão de OA – NaOH) da fração argila do horizonte A do perfil 1 da península Keller, ilha rei george, Antártica Marítima. Hb: hidrobiotita, Nj: natrojarosita, Ct: caulinita, Cl: clorita, Ja: jarosita, I: imogolita, A: alofana.

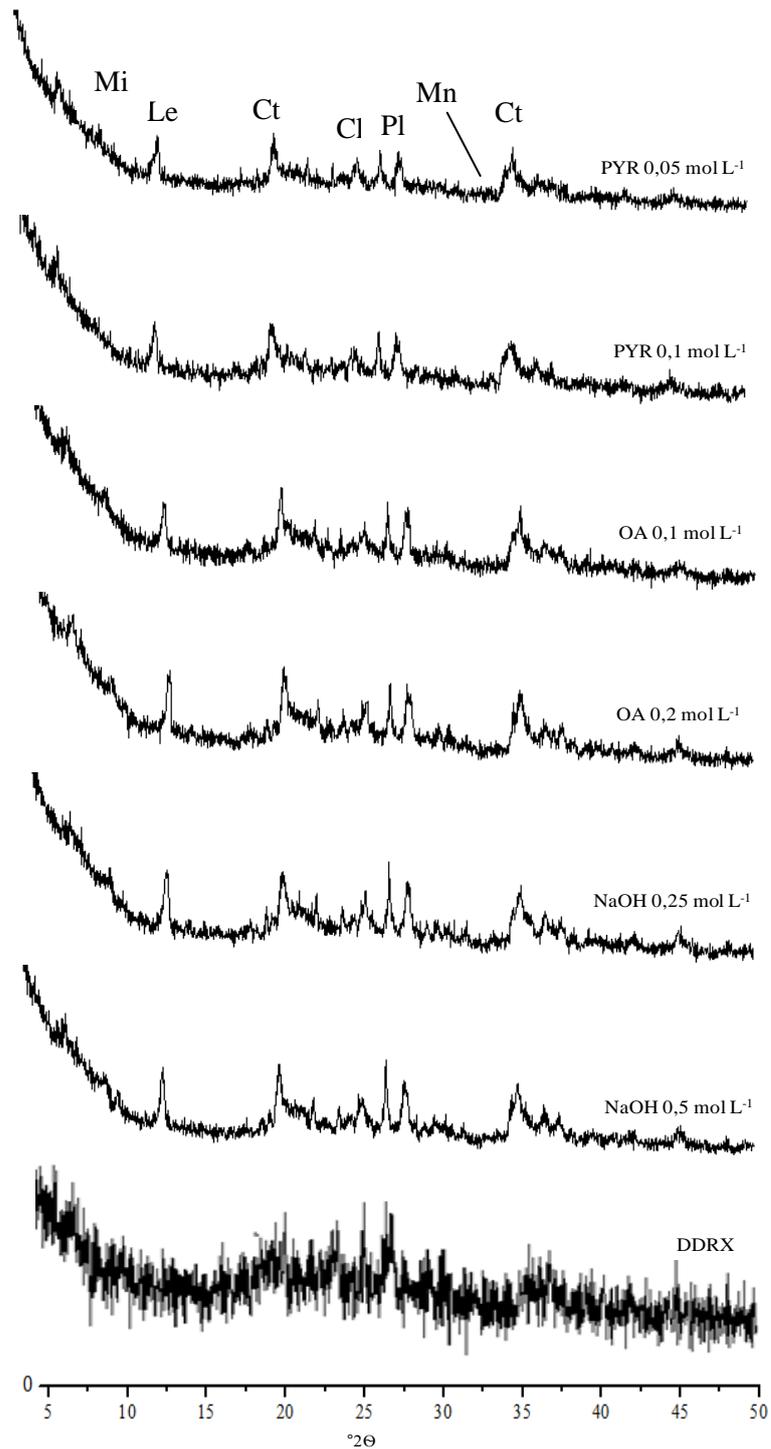


FIGURA 8. Difratogramas de raios X da fração argila após tratamentos sequenciais e a ocorrência de minerais amorfos no padrão de difração diferencial de raios X (DDRX) (padrão de OA – NaOH) da fração argila do horizonte A do perfil 1 da península Keller, ilha Rei George, Antártica Marítima. Mi: mica, Le: leucosfita, Ct: caulinita, Cl: clorita, Pl: plagioclásio, Mn: minualita, A: alofana, I: imogolita

### 1.3.3. CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE $Al^{3+}$

A estimativa do Al reativo na TFSA obtido por diferentes extratores é apresentada na Tabela 7. Os teores de  $Al^{3+}$  para KCl e  $CuCl_2$  obtidos no perfil 1 são muito semelhantes, devido a pouca quantidade de MO (cerca de 1%). Já para os perfis com presença ornitogênica (perfis 2, 3 e 4), o  $CuCl_2$  extraiu até 60 vezes mais  $Al^{3+}$  do que o KCl (horizonte A2 do perfil 3) principalmente nas camadas superficiais. A diferença entre o Al extraído com  $CuCl_2$  e KCl expressa o Al que está complexado na MO. Portanto, a partir desses teores nota-se claramente que no perfil 1 a maior parte do Al está adsorvido por complexos de esfera externa e nos perfis 2, 3 e 4 a maior parte está complexado à MO por interações de esfera interna. Sendo assim, sugere-se que no perfil 1 imogolita e alofona, sejam os principais componentes que contribuem para o tamponamento do  $Al^{3+}$ . Já nos perfis com influência ornitogênica, o principal componente no tamponamento do  $Al^{3+}$  são os amorfos ligados a MO. De acordo com Motta & Melo (2009), os aluminossilicatos amorfos podem ser eficientes na manutenção dos dois componentes da acidez do solo: o Al facilmente liberado da sua estrutura devido à baixa cristalinidade, e o H das hidroxilas de superfície, principalmente ligadas ao Al (grupo aluminol). O pH medido após cada extração com  $CuCl_2$  manteve-se em valores próximos a 2,8 (pH original da solução extratora), indicando que além da forte troca com Cu ligado a MO, o efeito acidificante do extrator, facilita a solubilização de amorfos de Al e aluminossilicatos. Isto pode ser confirmado quando se observa os teores de  $Al_2O_3$  extraídos com OA e NaOH nos perfis 2,3 e 4 (Tabela 5).

As curvas da cinética de liberação de  $Al^{3+}$  na fração argila extraídos com  $CuCl_2$  (Figura 9), mostram que, apesar dos altos teores de Al trocável extraído com KCl obtidos na TFSA do perfil 1, com teores variando de 18,2 a 27,8  $cmol_c dm^{-3}$  (Tabela 3), na argila os teores não ultrapassam os 10  $cmol_c dm^{-3}$  no somatório das dez extrações. Isso demonstra que grande parte do Al da TFSA foi provavelmente extraído pelo próprio processo de separação da argila. As diferenças das curvas de cinética entre os perfis 2 e 3, com influência ornitogênica de *Skuas* sp, são devido, principalmente, ao teor inicial de MO e da quantidade de Al complexado por ela. Vale ressaltar que a MO não foi eliminada na TFSA antes da separação das frações. Em ambos os perfis não foi possível a estabilização dos teores após dez extrações sucessivas. Segundo Motta & Melo (2009), o número de extrações necessárias para que se atinja o equilíbrio depende da força da solução extratora e do tipo de solo.

O perfil 4, com influência ornitogênica de pinguins, foi o que apresentou os maiores teores de  $\text{Al}^{3+}$  extraídos com  $\text{CuCl}_2$ , o que reflete os maiores teores de MO e também os maiores teores de minerais amorfos ligados a esta fração, como mostrados pelos dados da extração sequencial (teores extraídos com PYR, Tabela 5). Neste perfil também não foi possível observar a estabilização dos teores de  $\text{Al}^{3+}$  extraídos, o que demonstra a maior capacidade destes solos no tamponamento de Al, com contribuição principalmente dos amorfos ligados a MO. No trabalho realizado por Oates & Kamprath (1983) verificou-se que a estabilidade da extração variou com o teor de MO, ocorrendo na segunda extração, em solos de baixo teor e, após sete extrações, em solos com teores elevados de MO. Amostras que requerem grande número de extrações até à estabilização indicam ocorrência de maior número de formas de Al, o que se reflete em elevado gradiente em termos de força de adsorção do Al (Motta & Melo, 2009).

Na Figura 10 é apresentado os teores do Al da fração argila extraídos com PYR (somatório das duas extrações) e  $\text{CuCl}_2$ . A partir da subtração desses teores é possível determinar o Al que está fortemente complexado pela MO, com energia superior à extração do  $\text{CuCl}_2$  (Pedrotti et al., 2003). Os maiores teores são observados no horizonte A2 do perfil 3 ( $8,3 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) e no horizonte A do perfil 4 ( $10,2 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ), o que condiz com o maior tamponamento de Al, a partir das extrações sucessivas (Figura 9). Esses dados corroboram com Bloom et al. (1979) que afirmam que os compostos orgânicos são os principais componentes no controle da atividade do  $\text{Al}^{3+}$  em solução, e por isso são determinantes na sua dinâmica. A diminuição dos teores trocáveis de  $\text{Al}^{3+}$  (extração com KCl) com o aumento dos teores de MO, como o que foi observado nos perfis estudados, indicam que a MO está atuando como dreno do Al liberado pela dissolução dos minerais.

TABELA 7. Teores de Al trocável ( $Al_{KCl}$ ) e Al trocável + complexado pela MO ( $Al_{CuCl_2}$ ) na fração TFSA dos solos das penínsulas Keller e Barton, ilha Rei George, Antártica Marítima

Horizonte	Profundidade cm	$Al_{KCl}$ -----	$Al_{CuCl_2}$ cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----	$Al_{CuCl_2} - Al_{KCl}$ -----
<b>Perfil 1 - Haplic Regosol (Skeletal)</b>				
A	0 - 5	18,2	22,2	4,0
Bi	5 - 40	27,8	29,2	1,4
Bi2	40 - 80	24,9	27,8	2,9
Bi3	80 - 95 <sup>+</sup>	24,4	24,6	0,2
<b>Perfil 2 - Mollic Leptsol (Ornithic)</b>				
A1	0 - 5	0,7	6,1	5,4
A2	5 - 15	0,1	5,1	5,0
<b>Perfil 3 - Mollic Leptsol (Ornithic)</b>				
A1	0 - 10	0,7	14,2	13,6
A2	10 - 25	0,1	6,7	6,6
B	25 - 35	0,1	2,7	2,6
<b>Perfil 4 - Haplic Leptsol (Ornithic)</b>				
A	0 - 20	1,4	17,2	15,8
B	20 - 30	3,0	9,1	6,1

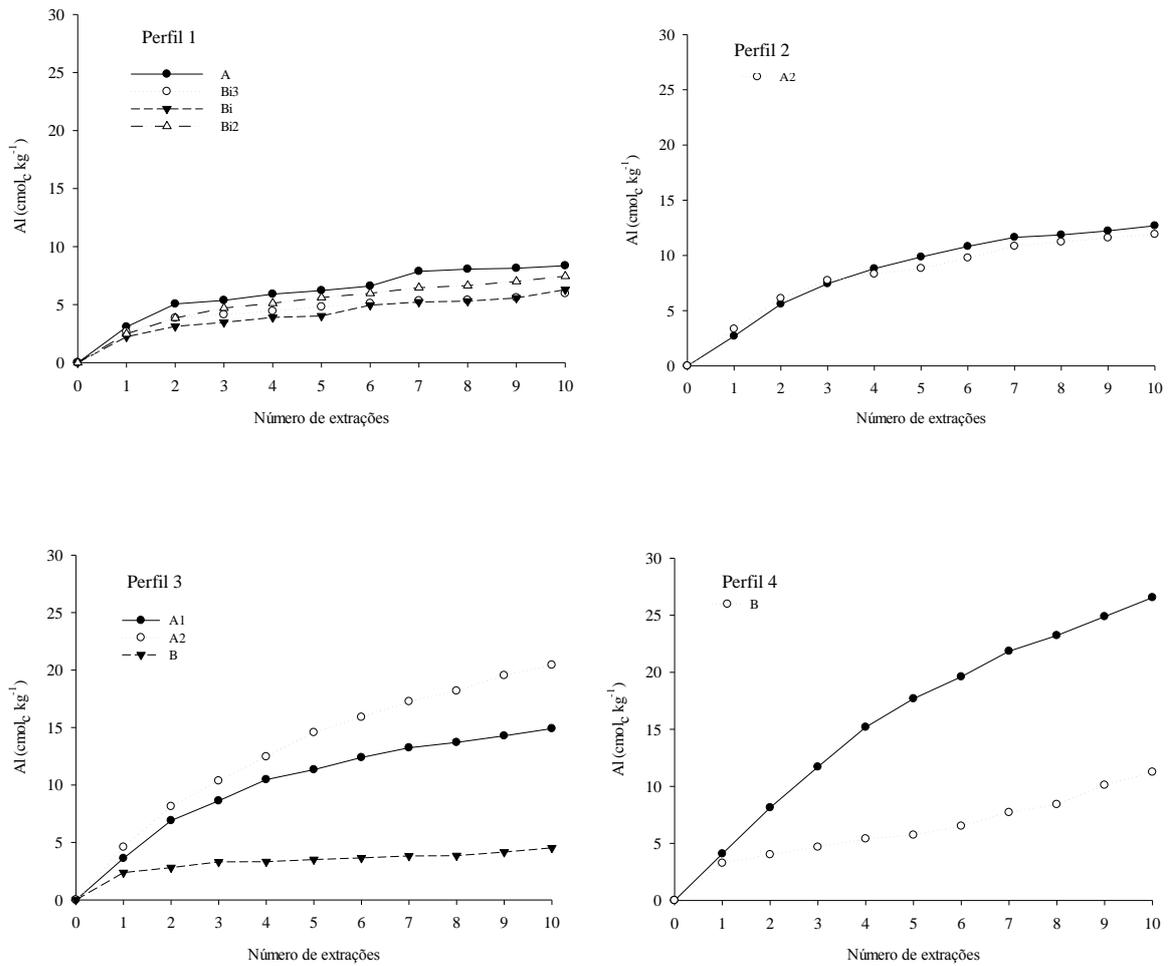


FIGURA 9. Cinética de liberação de  $\text{Al}^{3+}$  após dez extrações sucessivas com  $\text{CuCl}_2$   $1 \text{ mol dm}^{-3}$  na fração argila dos solos da península Keller - Perfil 1: Haplic Regosol (Skeletal), Perfil 2: Mollic Leptosol (Ornithic), Perfil 3: Mollic Leptosol (Ornithic) e da península Barton - Perfil 4: Haplic Leptosol (Ornithic), ilha Rei George, Antártica Marítima.

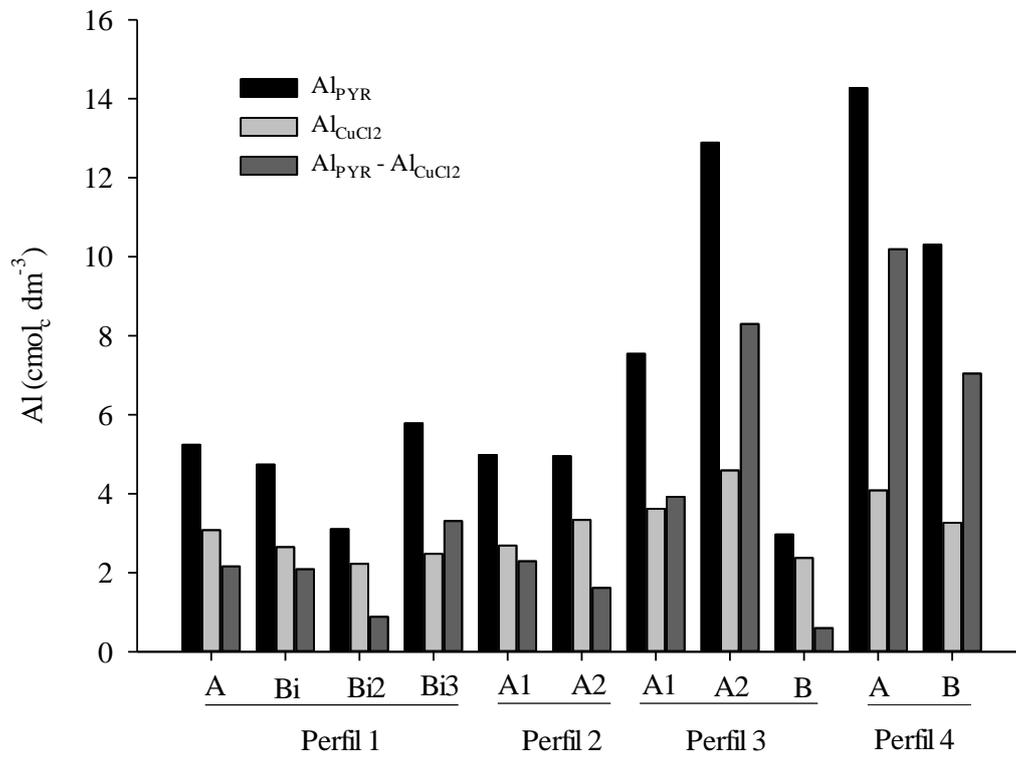


FIGURA 10. Al extraído com PYR ( $\text{Al}_{\text{PYR}}$ )  $\text{CuCl}_2$  ( $\text{Al}_{\text{CuCl}_2}$ ) e Al complexado ( $\text{Al}_{\text{PYR}} - \text{Al}_{\text{CuCl}_2}$ ) na fração argila dos solos das penínsulas Keller e Barton, ilha Rei George, Antártica Marítima.

#### 1.4. CONCLUSÕES

A extração em duas etapas se mostrou eficiente na remoção dos minerais amorfos, permitindo a quantificação das fases mais lábeis e das fases mais estáveis desses minerais. A atividade ornitogênica favorece a formação de minerais amorfos em formas mais lábeis, com proporções de até 96% de óxidos extraídos com pirofosfato de sódio  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  e de até 100% para extração com oxalato de amônio  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

O teor de minerais amorfos na fração argila foi de até 44% nos perfis com atividade ornitogênica, demonstrando que esta atividade contribui na formação desses minerais, principalmente associados à matéria orgânica e óxidos de Fe e Al. A relação  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  indica que no perfil sem influência ornitogênica há predomínio de Si-alofana enquanto nos perfis com influência ornitogênica há predomínio de imogolita e/ou alofana rica em Al.

Os minerais amorfos associados à matéria orgânica são os principais responsáveis no tamponamento do  $\text{Al}^{3+}$  em solos com atividade ornitogênica.

### 1.5. LITERATURA CITADA

ARIGONY NETO, J. Determinação e interpretação de características glaciológicas e geográficas com sistema de informações geográficas na Área Antártica Especialmente Gerenciada da baía do Almirantado, ilha Rei George, Antártica. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001. 84 f (Dissertação de mestrado).

ALLEN, B.L. & HAJEK, B.F. Mineral occurrence in soil environments. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B (Eds.). Minerals in soil environments. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p. 199-278.

AZZONE, R.G. & RUBERTI, E. Evolução composicional dos filossilicatos no perfil intempérico do complexo ultramáfico alcalino-carbonatítico de catalão I (GO). Geologia USP, 10:23-43, 2010.

BLOOM, P.R.; McBRIDE, M.B. & WEAVER, R.M. Aluminum organic matter in acid soils: Salt-extractable aluminum. Soil Science Society of America Journal, 43:813-815, 1979.

BOCKHEIM, J.G & HALL, K.J. Permafrost, active-layer dynamics and periglacial environments of continental Antarctica. South African Journal of Science, 98: 82-90, 2002.

BOWER, C.A. & HATCHER, J.J. Adsorption of fluoride by soils and minerals. Soil Science, 103: 151-154, 1967.

BOLLAND, M.D.A.; POSNER, A.M. & QUIRK, J.P. Surface charge on kaolinites in aqueous suspension. Australian Journal Soil Research, 14:197-216, 1976.

BROQUEN, P.; LOBARTINI, J.C.; CANDAN, F. & FALBO, G. Allophane, aluminum, and organic matter accumulation across a bioclimatic sequence of volcanic ash soils of Argentina. Geoderma, 129: 167-177, 2005.

CAMPBELL, A.S. & SCHWERTMANN, U. Evaluation of selective dissolution extractants in soil chemistry and mineralogy by differential X-ray diffraction. *Clay Minerals*, 20: 515-519, 1985.

DAHLGREN, R.A.; SHOJI, S. & NANZYU, M. Mineralogical characteristics of volcanic ash soils. In: SHOJI, S., NANZYU, M. & DAHLGREN, R.A. *Volcanic ash soils. Genesis, properties and utilization. Developments in Soil Science*, 21: 101-144, 1993.

DAHLGREEN, R.A. Quantification of allophane and imogolite. In: AMONETTE, J.E. & ZELAZNY, L.W (Eds.). *Quantitative methods in soil mineralogy. Soil Science Society of America*, 1994. p. 430-448.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. *Manual de métodos de análises de solo. 2.ed. rev. Rio de Janeiro, Embrapa Solos*, 2011. 230 p.

FAO. *World reference base for soil resources. Rome*, 2006. 127 p.

FRANCELINO, M.; SCHAEFER, C.E.G.R.; SIMAS, F.N.B.; FERNANDES FILHO, E.I.; SOUZA, J.J.L.L. & COSTA, L.M. Geomorphology and soils distribution under paraglacial conditions in an ice-free area of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Catena*, 85:194-204, 2011.

GARCÍA-RODEJA, E.; NÓVOA, J.C.; PONTEVEDRA, X.; MARTÍNEZ-CORTIZAS, A. & BUURMAN, P. Aluminium fractionation of european volcanic soils by selective dissolution techniques. *Catena*, 56:155-183, 2004.

GEE, G.W. & BAUDER, J.W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A (Ed.). *Methods of soil analysis, Part 1: Physical and mineralogical methods. Madison, Soil Science Society of America*, 1986. p. 383-412.

ISSS Working Group RB. *World Reference Base for Soil Resources. International Society of Soil Sciences (ISSS). International Soil Reference and Information Centre (ISRIC) and Food*

and Agriculture Organization of the United States (FAO). World Soil Report 84, FAO, Rome, 2006.

JACKSON, M.L.; LIM, C.H. & ZELAZNY, L.W. Oxides, hydroxides, and aluminosilicates. In: KLUTE, A. (Ed.) Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods. Madison, Soil Science Society of America, 1986. p. 101-150.

KORNDÖRFER, G. H.; PEREIRA, H. S. & CAMARGO, M. S. Análise de silício: solo, planta e fertilizantes. Uberlândia, GPSi/ICIAG/UFU, 2004. 24p.

MELO, V.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F. & FONTES, M.P.F.F. Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich brazilian soils. Soil Science Society of America Journal, 65:1324-1333, 2001.

MELO, V.F.; NOVAIS, R.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; FONTES, M.P.F. & SINGH, B. Mineralogia das frações areia, silte e argila de sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 26:22-35, 2002a.

MELO, V.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B. & FONTES, M.P.F. Potassium and magnesium in clay minerals of some Brazilian soils as indicated by a sequential extraction procedure. Communication in Soil Science and Plant Analysis, 33:2203-2225, 2002b.

MENDONÇA, T.; MELO, V.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; SIMAS, F.N.B. & MICHEL, R.F. Clay Mineralogy of Gelic Soils from the Fildes Peninsula, Maritime Antarctica. Soil Science Society of America Journal, 77:1842-1851, 2013.

MOTTA, A.C.V. & MELO, V.F. Química dos solos ácidos. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F (Eds.). Química e Mineralogia do Solo. Parte I – Conceitos básicos. Viçosa, SBCS, 2009. p. 428-497.

NAVAS, A.; LÓPEZ-MARTÍNEZ, J.; CASAS, J.; MACHÍN, J.; DURÁN, J.J.; SERRANO, E.; CUCHI, J.A. & MINK, S. Soil characteristics on varying lithological substrates in the South Shetland Islands, Maritime Antarctica. *Geoderma*, 144: 123-139, 2008.

OATES, K.M. & KAMPRATH, J. Soil acidity and liming: I. Effect of the extracting solution cation and pH on the removal of aluminum from acid soils. *Soil Science Society of America Journal*, 47:690-692, 1983.

PEDROTTI, A.; FERREIRA, M.M.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; LIMA, J.M. & CARVALHO, R. Relação entre atributos físicos, mineralogia da argila e formas de alumínio no solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 27:1-9, 2003.

SANTOS, R.D.; LEMOS, R.C.; SANTOS, H.G.; KER, J.C. & ANJOS, L.H.C. Manual de descrição e coleta de solo no campo. 6.ed. Viçosa, SBCS, 2005. 100p.

SCHULZE, D.G. X-ray diffraction analysis of soil minerals. In: AMONETTE, J.E. & ZELAZNY, L.W (Eds.). *Quantitative Methods in Soil Mineralogy*. Madison, Soil Science Society of America, 1994. p. 412-429.

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

SHOJI, S. & FUJIWARA, Y. Active aluminum and iron in the humus horizons of Andosols from northeastern Japan: Their forms, properties and significance in clay weathering. *Soil Science*, 137:216-226, 1984.

SHOJI, S. & ONO, T. Physical and chemical properties and clay mineralogy of Andosols from Kitakami. *Japanese Soil Science*, 126:297-312, 1978.

SIMAS, F.N.B.; SCHAEFER, C.E.; MELO, V.F.; GUERRA, M.B.B.; SAUNDERS, M. & GILKES, R.J. Clay sized minerals in permafrost-affected soils (Cryosols) from King George Island, Antarctica. *Clays and Clay Minerals*, 54:721-736, 2006.

SIMAS, F.N.B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; MELO, V.F.; ALBUQUERQUE-FILHO, M.R.; MICHEL, R.F.M.; PEREIRA, V.V.; GOMES, M.R.M. & COSTA, L.M. Ornithogenic Cryosols from Maritime Antarctica: Phosphatization as a soil forming process. *Geoderma*, 138:191-203, 2007.

SIMAS, F.N.B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; MELO, V.F.; ALBUQUERQUE-FILHO, M.R.; FRANCELINO, M.R.; FERNANDES FILHO, E.I. & COSTA, L.M. Genesis, properties and classification of Cryosols from Admiralty Bay, Maritime Antarctica. *Geoderma*, 144:116-122, 2008.

SOUZA, J. J. L. L. de; SCHAEFER, C. E. G. R.; ABRAHÃO, W. A. P.; MELLO, J. W. V. de; SIMAS, F. N. B.; SILVA, J. & FRANCELINO, M. R. Hydrogeochemistry of sulfate-affected landscapes in Keller Peninsula, Maritime Antarctica. *Geomorphology*, 165:55-56, 2012.

VENNUM, W.R. & NEJEDLY, J.W. Clay mineralogy of soils developed on weathered igneous rocks, West Antarctica. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 33:579-584, 1990.

YEOMANS, J.C. & BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 19:1467-1476, 1988.

WADA, K. & HIGASHI, T. The categories of aluminium and iron-humus complexes in Andosols determined by selective dissolution. *Journal of Soil Science*, 27:357-368, 1976.

WADA, K. Allophane and imogolite. In Dixon, J.B. & Weed, S.B. (Eds.) *Minerals in soil environments*. 2 ed. Madison, SSSA, 1989. p.1051-1087.

WILSON, M. J. The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives. *Clay Minerals*, 34: 7-25, 1999.

## **CAPÍTULO 2. CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DE CHUMBO E ARSÊNIO PELA FRAÇÃO ARGILA DE SOLOS DAS PENINSULAS KELLER E BARTON, ILHA REI GEORGE, ANTÁRTICA MARÍTIMA**

### **RESUMO**

Estudos sobre a adsorção de poluentes pelos coloides do solo no ambiente antártico são de extrema importância, pois fornecerem informações sobre a vulnerabilidade desse ambiente. Objetivou-se determinar a capacidade máxima de adsorção de chumbo e arsênio pela fração argila de solos desenvolvidos em diferentes ambientes na Península Keller e Barton, Antártica Marítima. A quantificação dos minerais amorfos na fração argila foi realizada a partir de extrações sequenciais com pirofosfato de sódio (PYR), oxalato de amônio (OA) e NaOH e na argila natural e em cada fração realizou-se difratometria de raios X (DRX) e difratometria diferencial de raios X (DDRX) para caracterização dos minerais presentes. Para determinar a capacidade máxima de adsorção (CMA) de Pb e As, realizou-se ensaios de adsorção na fração argila, a partir de adições sucessivas. Os parâmetros mineralógicos foram correlacionados com a CMA de Pb e As. A CMA foi elevada para Pb (valor máximo de  $411.327 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e baixa para As (valor máximo de  $3.554 \text{ mg kg}^{-1}$ ), sendo o perfil com influência ornitogênica de pinguins o que apresentou os maiores valores de CMA. Para Pb, os principais atributos mineralógicos associados a CMA estão relacionados aos minerais amorfos ligados a matéria orgânica (MO) com destaque para os óxidos de alumínio. Já para As, além dos amorfos ligados a MO, há contribuição dos amorfos extraídos com OA e NaOH, com destaque para os óxidos de Fe. Do ponto de vista ambiental, os solos da Antártica ricos em minerais amorfos associados à atividade ornitogênica possuem maior poder filtrante para poluentes catiônicos como o Pb e menor poder filtrante para poluentes aniônicos como o As, sendo esta dinâmica fundamental para prever estratégias de preservação deste local.

## **CHAPTER 2. MAXIMUM CAPACITY OF ADSORPTION OF LEAD AND ARSENIC OF THE CLAY FRACTION OF SOILS OF THE KELLER AND BARTON PENINSULAS, KING GEORGE ISLAND, MARITIME ANTARCTICA**

### **ABSTRACT**

Studies on the adsorption of pollutants by soil colloids in the Antarctic environment are of utmost importance as it provide information about the vulnerability of this environment. This study aimed to determine the maximum adsorption capacity of lead and arsenic by the clay fraction of soils developed in different environments in Keller and Barton Peninsula, Maritime Antarctica. The quantification of amorphous minerals in the clay fraction was performed to give birth sequential extractions with sodium pyrophosphate (PYR), ammonium oxalate (AO) and NaOH and natural clay and each fraction was performed X ray diffraction (XRD) and differential X ray diffraction (DXRS) to characterize the minerals present. To determine the maximum adsorption capacity (MAC) of Pb and As, held for adsorption on the clay from successive additions. Mineralogical parameters were correlated with Pb and As MAC. The MAC was increased to Pb (maximum value of 411,327 mg kg<sup>-1</sup>) and low for (maximum value of 3.554 mg kg<sup>-1</sup>) and the profile influence ornitogênic penguins presented the highest values of MAC. For the Pb , the main mineralogical attributes associated with MAC are related to amorphous minerals bound to organic matter (OM) with emphasis on aluminum oxides. For the As, besides the amorphous bound OM contribution of amorphous NaOH and extracted with OA, especially oxides of Fe. From an environmental standpoint, the rich soils of Antarctica in amorphous minerals associated with ornitogênic activity have greater power to filter pollutants such as Pb cationic and anionic lower power to filter pollutants such As, and it is essential to determine predict dynamic strategies to preserve this place.

## 2.1. INTRODUÇÃO

No ambiente antártico, as restritas condições de formação do solo, como pouca disponibilidade de água líquida e baixas temperaturas, favorecem o desenvolvimento de minerais de baixa cristalinidade, também chamado de amorfos, sendo alofana e imogolita, seus principais representantes (Simas et al., 2006). Estes minerais se caracterizam pela elevada área de superfície específica, o que por sua vez proporciona maior número de grupos reativos de superfície. Esses grupos reativos de superfície, silanol (-SiOH), aluminol (-AlOH) e ferrol (-FeOH) tem a origem de suas cargas condicionada ao pH (Wada, 1989). Por possuírem alta reatividade, a presença de minerais amorfos favorece a adsorção de elementos pelos colóides e ajuda a compensar os baixos teores de argila dos solos (Mendonça et al., 2013).

A partir da assinatura do Tratado da Antártica, em 1959, houve a abertura do continente à pesquisa e ao turismo, e essas atividades, apesar de controladas, podem promover contaminação principalmente por hidrocarbonetos (Campbell & Claridge, 1987; Oliveira et al., 2007; Ferguson et al., 2003) e metais pesados (Claridge et al., 1995; Shepard et al., 2000; Santos et al., 2005; Townsend et al., 2009). Além disso, há contribuição contínua de partículas poluentes depositadas no continente pela ação do vento (Sheppard et al., 2000).

O potencial poluidor de compostos orgânicos ou de elementos inorgânicos está relacionado às características do poluente e a características químicas e mineralógicas do solo (Fontes & Alleoni, 2006). No que se refere aos poluentes inorgânicos, destaque é dado para chumbo (Pb) e arsênio (As). Ambos os elementos são extremamente tóxicos e prejudiciais à saúde de homens e animais. O Pb está presente no ambiente na forma de  $Pb^{2+}$  ou  $Pb^{4+}$  e, assim como outros metais catiônicos, sua mobilidade diminui com o aumento do pH e com as interações de esfera externa e interna com os colóides dos solos. Já o As é um semimetal que pode ser encontrado no ambiente nas formas de  $As^{-3}$ ,  $As^0$ ,  $As^{3+}$  e  $As^{5+}$  dependendo das condições de oxidação e pH (Wang & Mulligan, 2006; Pfeifer et al., 2007), e ao contrário dos metais catiônicos, a mobilidade do As aumenta conforme aumenta o pH. Em solos oxidados, o arsenato [As(V)] é encontrado primariamente na forma aniônica, com o predomínio de  $H_2AsO_4^-$  na faixa de pH de 2 a 6, e de  $HAsO_4^{2-}$  em pHs variando de 6 a 11 (Saada et al., 2003).

Estudos sobre a adsorção de poluentes pelos coloides do solo no ambiente antártico são de extrema importância ao fornecerem informações sobre a vulnerabilidade desse ambiente frente ao aumento da ocupação humana (Mendonça et al., 2013).

Objetivou-se com este trabalho determinar a capacidade máxima de adsorção de chumbo e arsênio pela fração argila de solos desenvolvidos em diferentes ambientes nas penínsulas Keller e Barton, Ilha Rei George, Antártica Marítima.

## 2.2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.2.1. ÁREA DE ESTUDO, AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

A coleta do solo foi realizada em março de 2013, durante a XXXI OPERANTAR na Ilha Rei George, Arquipélago das Shetland do Sul, Antártica Marítima (Figura 1). Visando contemplar diferentes ambientes pedogenéticos da formação Horst de Barton, foram selecionados três sítios na península Keller e um sítio na península Barton (Tabela 1). O principal critério para a amostragem do solo na península Barton foi a intensa atividade de pinguins, uma vez que o material de origem desse sítio é similar ao perfil 1 da península Keller (Tabela 1). Em toda a extensão da península Keller é comum o trânsito de pinguins, mas não se verifica o acúmulo das aves e formação de pinguineiras. Em cada sítio foi aberto um perfil onde foi coletado cerca de 4 kg de solo que, após transporte e secagem ao ar, foram tamisadas em peneira com malha de 2 mm para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). Na TFSA foi realizada a análise granulométrica pelo método da pipeta (Embrapa, 2011) e o teor de carbono orgânico total pelo método de combustão úmida (Yeomans & Bremner, 1988) (Tabela 1).

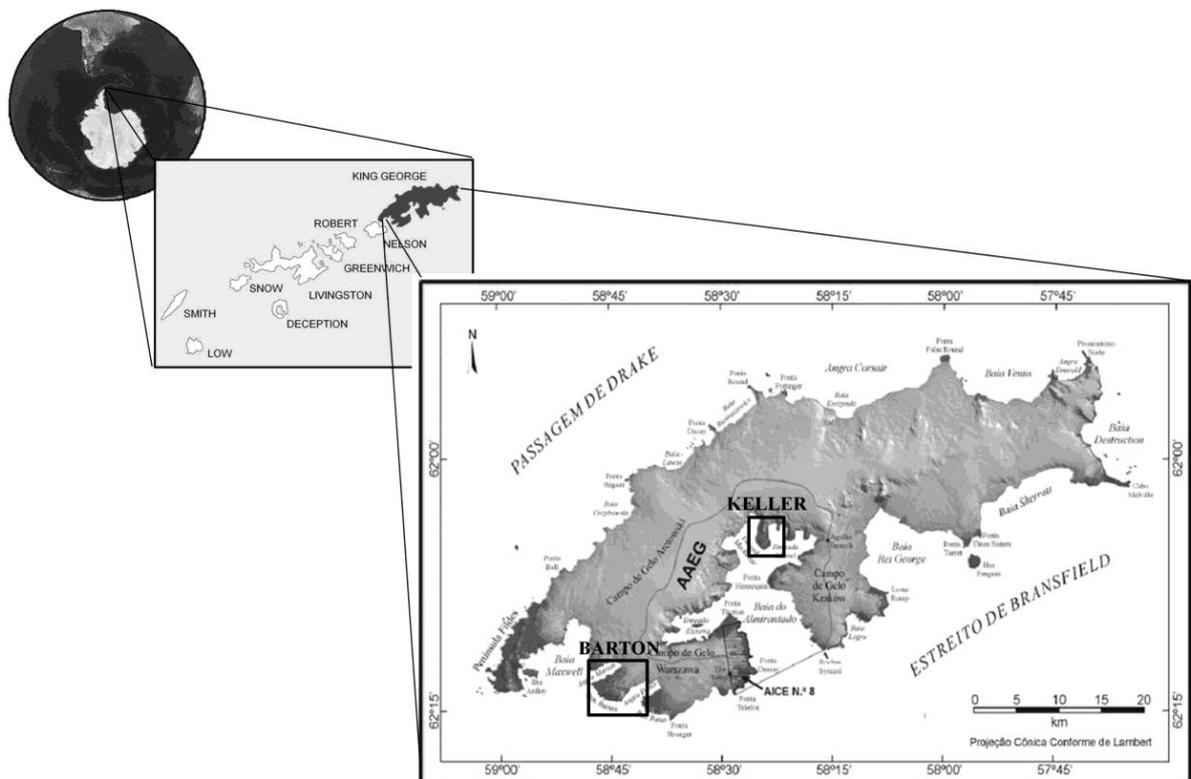


FIGURA 1 – Localização da ilha Rei George, Antártica Marítima e das penínsulas Keller e Barton. Fonte: Modificado de Arigony Neto (2000).

TABELA 1. Descrição geral, teor de argila e características químicas da TFSA e da fração argila, dos perfis de solos das penínsulas Keller e Barton, Ilha Rei George, Antártica Marítima

Altitude	Coordenadas	Descrição do local	Hor.	Prof.	TFSA		Argila <sup>(1)</sup>		
					Argila	CO	Al <sub>PYR</sub> -Al <sub>CuCl2</sub>	pH NaF	
m	cm			Cm	---- g kg <sup>-1</sup> ----	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	AN	Pós	AO
<b>Perfil 1 - Haplic Regosol (Skeletal)</b>									
53	UTM Fuso 21E 426005,65 mE e 3115696,43 m N	Solo desenvolvido sobre andesito sulfatado/ tufos vulcânicos na face oeste da península Keller, sem influência ornitogênica; núcleos espaçados de <i>Usnea Antarctica</i>	A	0 – 5	252	6,0	2,2	8,8	8,4
			Bi	5 – 40	268	4,2	2,1	8,6	8,3
			Bi2	40 – 80	296	6,0	0,9	8,6	8,3
			Bi3	80 - 95 <sup>+</sup>	324	6,9	3,3	8,6	8,3
<b>Perfil 2 - Mollic Leptosol (Ornithic)</b>									
45	UTM Fuso 21E 425872,891 m E e 3115890,39 m N	Solo desenvolvido sobre basalto na face oeste da península Keller sob influência de ninho de <i>Skua</i> ; <i>Deschampsia antarctica</i> , <i>Usnea antarctica</i> e briófitas	A1	0 – 5	136	15,3	2,3	8,9	8,6
			A2	5 – 15	188	8,7	1,6	9,1	8,7
<b>Perfil 3 - Mollic Leptosol (Ornithic)</b>									
43	UTM Fuso 21E 425865,91 m E e 3115888,09 m N	Solo desenvolvido sobre basalto na face oeste da península Keller sob influência de ninho de <i>Skua</i> ; <i>Deschampsia antarctica</i> , <i>Usnea antarctica</i> e briófitas	A1	0 – 10	133	15,3	3,9	9,1	8,6
			A2	10 – 25	192	9,6	8,3	9,5	8,7
			B	25 – 35	296	5,1	0,6	8,8	8,5
<b>Perfil 4 – Haplic Leptosol (Ornithic)</b>									
93	UTM:Fuso 21E 0407785 m E e 3098499 m N	Solo desenvolvido sobre andesito sulfatado no platô Nobong na península Barton, com influência de pinguineira ativa; colonização de usneas e briófitas	A	0 – 20	102	53,2	10,2	10,1	9,0
			B	20 – 30	140	17,2	7,0	9,8	8,7

<sup>(1)</sup> Al<sub>PYR</sub>-Al<sub>CuCl2</sub>: referente ao Al fortemente retido na MO. AN: argila natural. Pós OA: argila após tratamento com oxalato de amônio.

### 2.2.2. CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO ARGILA

Cerca de 40 g de TFSA foram agitadas (em agitador orbital) em 100 mL de água pH 10,0 para promover a dispersão das frações. Este procedimento foi repetido em média dez vezes até a obtenção de argila suficiente para todos os procedimentos analíticos. Evitou-se o uso de soluções básicas dispersantes (como NaOH 0,2 mol dm<sup>-3</sup>) devido à grande quantidade de material amorfo na fração argila (Simas et al., 2006).

A fração areia foi retida em peneira de malha 0,053 mm, e as frações silte e argila recolhidas em provetas de 1000 mL, as quais foram separadas por sedimentação baseando-se na Lei de Stokes (Gee & Bauder, 1986).

Para a caracterização química da fração argila, as amostras foram submetidas a extração sequencial com pirofosfato de sódio 0,05 e 0,1 mol dm<sup>-3</sup>, pH 10,0 (PYR) (Dahlgren, 1994), oxalato de amônio 0,1 e 0,2 mol dm<sup>-3</sup>, pH 3,0 (OA) (Schwertmann, 1973) e hidróxido de sódio 0,25 e 0,5 mol dm<sup>-3</sup> (NaOH) (Jackson et al., 1986, modificado por Melo et al., 2002a, 2002b).

Os teores de Al, Fe, Si e P nos extratos de PYR e OA foram determinados por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Nos extratos de NaOH os teores de Al, Fe foram determinados por espectrometria de absorção atômica e os teores de Si e P por espectrofotometria UV-Vis (Korndörfer et al., 2004). A massa total removida em cada tratamento foi estimada como descrito em Simas et al. (2006).

Para estimativa da quantidade de grupos hidroxilados da argila natural e argila pós-tratamento com OA, pesou-se 0,5 g dessas frações e adicionou-se 20 mL de NaF 1 mol dm<sup>-3</sup> (Bolland et al., 2006). A suspensão foi agitada durante uma hora e centrifugada a 3500 rpm, na qual foi determinado o pH.

Na fração argila foi determinado ainda o Al<sup>3+</sup> extraído com CuCl<sub>2</sub> 1 mol dm<sup>-3</sup> (Blom et al., 1979). Em tubos de centrífuga de 50 mL foram pesadas em duplicata 2,0 g de argila natural que receberam 20 mL de solução de CuCl<sub>2</sub> 1 mol dm<sup>-3</sup> pH 2,8. As amostras foram agitadas em agitador orbital por 30 min e, em seguida, centrifugadas a 3500 rpm por 10 min. O teor de Al foi determinado por espectrometria de absorção atômica.

Para identificação dos minerais presentes na argila natural e nos resíduos das extrações sequenciais a partir da difratometria de raios X (DRX), amostras com cerca de 0,5 g foram analisadas pelo método do pó. Utilizou-se difratômetro com goniômetro vertical, velocidade angular do goniômetro de 0,5 °2θ min<sup>-1</sup>, com amplitude de 2 a 50 °2θ, equipado

com tubo de Cu e filtro de Ni, o tubo de raios X foi operado a 20 mA e 40 kV. A difratometria diferencial de raios X (DDRX) foi obtida pela subtração dos valores de intensidade obtidos para a argila tratada com OA pelos valores de intensidade da argila tratada com NaOH (Campbell & Schwertmann, 1985; Dahlgreen, 1994; Schulze, 1994).

O pH em NaF, os teores de Al, Si, Fe e P obtidos nas extrações sequenciais, a perda total de massa da fração argila pelas extrações com PYR, OA e NaOH e o teores de argila foram correlacionadas com a CMA de Pb e As.

TABELA 2. Teores de óxidos de Al, Fe, Si e P e total de massa de argila removida pelas extrações sequenciais com pirofosfato de sódio, oxalato de amônio e hidróxido de sódio na fração argila de solos das penínsulas Keller e Barton, Ilha Rei George, Antártica Marítima

Hor.	Prof. cm	Pirofosfato de sódio					Oxalato de amônio					Hidróxido de sódio					TOTAL <sup>(2)</sup>
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SOMA <sup>(1)</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SOMA	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SOMA	
<b>Perfil 1 - Haplic Regosol (Skeletal)</b>																	
A	0 - 5	5,2	6,3	4,4	826,3	842,2	7,1	8,0	20,0	18,6	53,7	2,0	6,1	0,2	0,9	7,3	152
Bi	5 - 40	4,7	7,0	4,7	815,6	832,0	4,1	3,9	9,9	20,3	38,2	4,5	11,4	0,2	0,7	12,4	152
Bi2	40 - 80	3,1	5,4	4,2	815,8	828,5	3,3	3,6	8,2	28,9	44,1	5,0	12,6	0,2	0,8	13,7	185
Bi3	80 - 95 <sup>+</sup>	5,8	9,6	4,2	805,8	825,4	3,4	3,8	6,9	21,4	35,5	6,2	12,4	0,3	0,8	13,5	157
<b>Perfil 2 - Mollic Leptsol (Ornithic)</b>																	
A1	0 - 5	5,0	5,5	2,9	835,5	848,9	9,3	5,1	10,7	13,3	38,4	9,8	8,4	0,4	0,6	9,4	151
A2	5 - 15	5,0	5,0	2,8	846,4	859,1	11,0	5,6	11,4	13,3	41,3	11,8	8,7	0,4	0,1	9,3	151
<b>Perfil 3 - Mollic Leptsol (Ornithic)</b>																	
A1	0 - 10	7,5	4,8	5,1	851,7	869,2	11,4	5,7	12,0	16,2	45,4	9,0	9,0	0,5	0,2	9,6	168
A2	10 - 25	12,9	5,2	11,4	861,6	891,1	11,8	6,4	10,3	15,0	43,5	8,0	8,9	0,3	0,1	9,3	175
B	25 - 35	3,0	4,8	1,3	840,2	849,2	5,3	4,3	4,3	13,0	27,0	9,2	8,5	0,2	0,0	8,8	99
<b>Perfil 4 - Haplic Leptsol (Ornithic)</b>																	
A	0 - 20	14,3	1,7	12,8	894,8	923,6	24,0	12,1	27,7	22,3	86,1	13,6	13,4	0,7	1,0	15,0	439
B	20 - 30	10,3	3,7	9,5	757,4	780,9	11,6	6,3	17,5	9,7	45,0	25,6	14,7	0,1	1,2	16,0	212

<sup>(1)</sup> Soma dos teores de óxidos de Al, Fe, Si e P da extração correspondente. <sup>(2)</sup> Soma da massa de argila extraída com os tratamentos sequenciais com pirofosfato de sódio, oxalato de amônio e hidróxido de sódio.

TABELA 3. Composição mineralógica da fração argila determinada por difratometria de raios X (DRX) e difratometria diferencial de raios X (DDRX) da fração argila dos solos das penínsulas Keller e Barton, Ilha Rei George, Antártica Marítima

Horizonte	Profundidade	DRX <sup>(1)</sup>	DDRX
m	cm		
<b>Perfil 1 - Haplic Regosol (Skeletal)</b>			
A	0 - 5	Hb, Nj, Ct, Cl, Ja, Mi	
Bi	5 - 40	Hb, Nj, Ct, Cl, Ja, Mi	
Bi2	40 - 80	Hb, Nj, Ct, Cl, Ja, Mi	alofana e imogolita
Bi3	80 - 95 <sup>+</sup>	Hb, Nj, Ct, Cl, Ja, Mi	
<b>Perfil 2 - Mollic Leptsol (Ornithic)</b>			
A1	0 - 5	Hb, Le, Ct, Cl, Mi	
A2	5 - 15	Hb, Le, Ct, Cl, Mi	alofana e imogolita
<b>Perfil 3 - Mollic Leptsol (Ornithic)</b>			
A1	0 - 10	Mi, Le, Me, Ct, Cl	
A2	10 - 25	Mi, Le, Me, Ct, Cl	alofana e imogolita
B	25 - 35	Mi, Le, Me, Ct, Cl	
<b>Perfil 4 - Haplic Leptsol (Ornithic)</b>			
A	0 - 20	Mi, Le, Ct, Cl, Pl, Mn	
B	20 - 30	Mi, Le, Ct, Cl, Pl, Mn	alofana e imogolita

<sup>(1)</sup> Argila natural. <sup>(2)</sup> argila após tratamento sequencial com pirofosfato de sódio, oxalato de amônio e hidróxido de sódio. Hb: hidrobiotita, Nj: natrojarosita, Ct: caulinita, Cl: clorita, Ja: jarosita, Mi: mica, Le: leucofosfita, Me: metavariscita, Pl: plagioclásio, Mn: minualita.

### 2.2.3. CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DE Pb E As PELA FRAÇÃO ARGILA

Cerca de 0,3 g de argila, em duplicata foram pesadas em tubos de polietileno com capacidade para 50 mL. Para determinação da capacidade máxima de adsorção de Pb (CMAPb), as amostras foram suspensas em 30 mL de solução de  $Pb(NO_3)_2$  0,45 mmol  $dm^{-3}$  em  $Ca(NO_3)_2$  5 mmol  $dm^{-3}$  pH 5,0. Para capacidade máxima de adsorção de As (CMAAs) as amostras foram suspensas com  $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$  0,45 mmol  $dm^{-3}$  em  $NaCl$  15 mmol  $dm^{-3}$ , pH 7,0. As amostras permaneceram em contato com a respectiva solução por 72 h, alternando-se 12 h de repouso e 12 h sob agitação (Pierangeli et al., 2001a). Após este período, as soluções foram centrifugadas, o sobrenadante coletado para leitura de Pb e As e o resíduo pesado para determinação da massa de solução retida. Ao resíduo foi adicionado 30 mL da respectiva solução, repetindo o processo de agitação e repouso, centrifugação e coleta do sobrenadante para leitura de Pb e As. Este procedimento foi repetido até que o incremento na adsorção fosse inferior a 2%.

A quantidade adsorvida foi calculada pela diferença entre o Pb e o As adicionados e o remanescente na solução de equilíbrio após cada série de reação, sendo a adsorção máxima o resultado do somatório das quantidades adsorvidas em cada série.

Os teores de óxidos das extrações sequenciais, a perda total de massa da fração argila pelas extrações com PYR, OA e NaOH e as algumas características químicas foram correlacionadas com a CMA de chumbo e arsênio.

## 2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.3.1. CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DE Pb

A fração argila de todos os solos estudados apresentou elevada capacidade máxima de adsorção de Pb (CMA<sub>Pb</sub>), com valores variando de 163.653 a 411.327 mg kg<sup>-1</sup> (Figura 1).

O perfil 1, desenvolvido sobre andesito sulfatado/tufo vulcânico, sem influência ornitogênica e o perfil 2, desenvolvido sobre basalto e com influência ornitogênica de *Skuas*, (Tabela 1) apresentaram valores de CMA<sub>Pb</sub> semelhantes. De maneira geral, o perfil 1 apresentou os menores teores de CO e os perfis 1 e 2 apresentaram os menores teores de Al fortemente retido na MO (Tabela 1) e de minerais amorfos (Tabela 2).

Os maiores valores de CMA<sub>Pb</sub> (360.700 e 411.327 mg kg<sup>-1</sup>) foram obtidos no perfil 4, com influência ornitogênica de pinguim. Em contrapartida, as amostras desse perfil apresentaram os menores teores de argila (Tabela 1). Como consequência, as correlações entre CMA<sub>Pb</sub> e teores de argila não foram significativas. Esses dados reforçam a grande importância da qualidade da fração argila dos solos da Antártica. A ocorrência de minerais amorfos contribui para compensar os reduzidos teores de argila nos solos da Antártica ( $\leq 324$  g kg<sup>-1</sup> Tabela 1) e aumentam significativamente a sua capacidade adsortiva. Os teores de minerais amorfos na fração argila do perfil 4 foram de 439 e 212 g kg<sup>-1</sup>, para os horizontes A e B, respectivamente (Tabela 2). Outra evidência da expressiva importância da quantidade e qualidade dos minerais amorfos foram as correlações positivas e significativas entre a CMA<sub>Pb</sub> e os valores de pHNaF na argila natural e após as extrações com OA (Tabela 4).

Comparativamente, os solos desenvolvidos em condições tropicais apresentam inexpressivos teores de minerais amorfos. Melo et al. (2002b) estudaram amostras da fração argila de horizontes Bw de Latossolos de diferentes regiões do Brasil, usando procedimento de extrações sequenciais similar à do presente estudo, e observaram que a quantidade de minerais amorfos estimados por OA e NaOH 0,5 mol dm<sup>-3</sup> somaram apenas 36,5 g kg<sup>-1</sup>, o que

evidencia as diferenças pedogenéticas das condições entre os trópicos úmidos e da Antártica. Isso reflete também nos menores valores de CMAPb na TFSA onde Pierangeli et al. (2001a) trabalhando com 19 Latossolos observaram valores que variaram de 2.115 e 19.465 mg kg<sup>-1</sup> e Linhares et al. (2009) trabalhando com quatro Latossolos e um Argissolo encontraram valores entre 988 a 1.660 mg kg<sup>-1</sup>, valores estes muito inferiores aos determinados neste estudo.

A alta CMAPb, mostra que a adsorção de Pb não é apenas um processo de atração eletrostática, mas também que ele é adsorvido de forma específica pela formação de complexos de esfera interna e que independem do pH ou da carga superficial (Sparks, 1995), sendo esses processos de difícil distinção (Sposito, 1984). Assim pode-se considerar que a adsorção de Pb ocorre de duas formas, sendo a primeira por processos de quimiosorção e posteriormente por atração eletrostática (Pierangeli et al., 2001a; Appel & Ma, 2002).

Considerando todas as fases amorfas extraídas (PYR - amorfos ligados a MO; OA - alofana, imogolita e óxidos de Fe e Al amorfos; NaOH - alumossilicatos amorfos) os teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram correlações mais expressivas com a CMAPb, demonstrando que o grupo aluminol (Al-OH) foi o principal responsável pela retenção de Pb. Em todos os perfis foram identificados picos característicos de alofana e imogolita (Figura 3), minerais que expõe grande quantidade de grupos -AlOH. Este grupo funcional apresenta elevado pH PCZ (7-8) e, portanto, predomínio de CTA. Desta forma a adsorção neste grupo é mais atribuída á troca de ligantes de superfície [(H<sup>+</sup> por Pb(OH)<sup>+</sup> ou 2H<sup>+</sup> por Pb<sup>2+</sup>] da solução (McBride, 1989). Esse tipo de reação, também conhecida como adsorção de esfera interna, é muito importante em termos ambientais devido a sua maior estabilidade.

Os valores de CMAPb do perfil 4 são superiores aos obtidos por Mendonça et al. (2013) que foi de 322.581 mg kg<sup>-1</sup> no horizonte C1 de um perfil ornitogênico na península Fildes, Antártica Marítima, com teor de minerais amorfos de 630 g kg<sup>-1</sup>. No presente estudo optou-se por realizar adições sucessivas (total de 45 adições) com baixas concentrações de Pb (0,45 mmol dm<sup>-3</sup>). Já no trabalho de Mendonça et al (2013) após adições crescentes de doses de Pb (0 a 60.000 mg kg<sup>-1</sup>) a CMAPb foi estimada usando a isoterma de adsorção de Langmuir. A adição de concentrações muito altas pode subestimar a capacidade máxima de adsorção de íons (Benjamin & Leckie, 1981; Dutta & Singh, 2011). Este fato está relacionado à saturação contínua de sítios de ligação dos colóides, o que pode subestimar os valores de CMA.

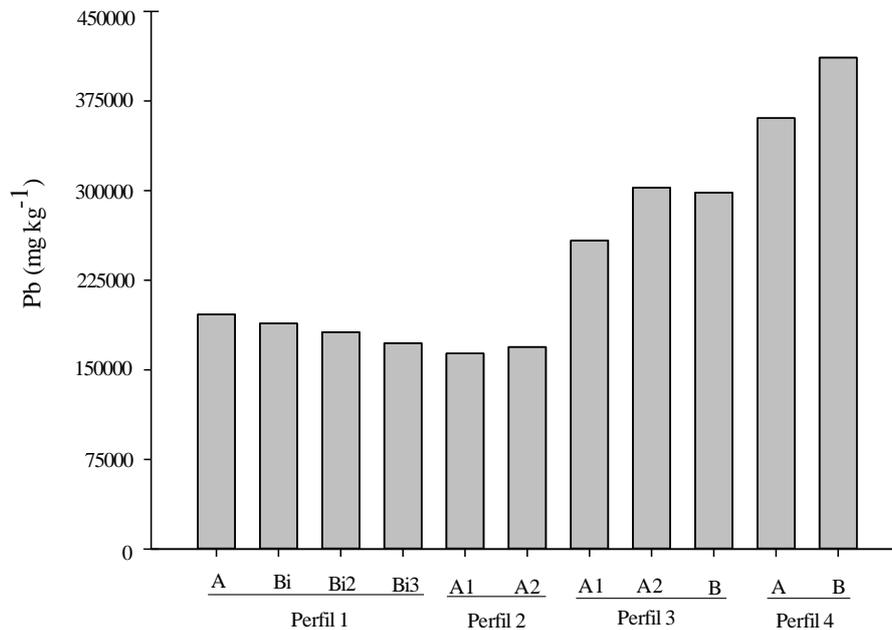


FIGURA 2. Capacidade máxima de adsorção de Pb pela fração argila dos solos da península Keller - Perfil 1: Haplic Regosol (Skeletal), Perfil 2: Mollic Leptosol (Ornithic), Perfil 3: Mollic Leptosol (Ornithic) e da península Barton - Perfil 4: Haplic Leptosol (Ornithic).

### 2.3.2. CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DE As

A CMAAs variou de 16 a 3.553 mg kg<sup>-1</sup> e foi bastante inferior a observada para o Pb. Para este elemento, mais parâmetros apresentaram correlações significativas com a CMAAs (Tabela 4). Dentre eles, podemos destacar o teor total de amorfos na fração argila, e os teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extraídos com PYR, OA e NaOH.

O pH da solução de As adicionada (7,0) foi determinante nas reações entre este metal e os colóides presentes na fração argila. Ao contrário do Pb, o elevação do pH promove redução na capacidade de adsorção dos colóides do solo, uma vez que a espécie predominante de As(V) em soluções alcalinas é HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Hayes & Traina, 1998; Smith et al., 1998). Assim, houve maior contribuição da CTA na CMAAs, relativo a adsorção de esfera externa, e pouca contribuição de reações de esfera interna envolvendo troca de ligantes, como observado para o Pb.

O perfil 4, foi o que apresentou os maiores valores de CMAAs (Figura 3) e também os maiores valores de óxidos de Fe (Tabela 2). Dentre os grupos reativos de superfície, silanol

(-SiOH), aluminol (-AlOH) e ferrol (-FeOH), que interagem com os metais, este último presente nos óxidos de ferro é o que apresenta o maior pH PCZ (Alleoni et al., 2009). Desta forma, quanto maior o teor de óxidos de Fe, maior é o número deste grupo reativo e maior deve ser a elevação do pH para que ocorra desprotonação e formação de cargas negativas. Assim, a maior capacidade de adsorção de As no perfil 4 foi devido a maior contribuição das cargas positivas presentes nos óxidos de Fe amorfos. Essas reações ocorrem por atração eletrostática e não envolvem troca de ligantes sendo, portanto mais instáveis o que em termos ambientais não é interessante.

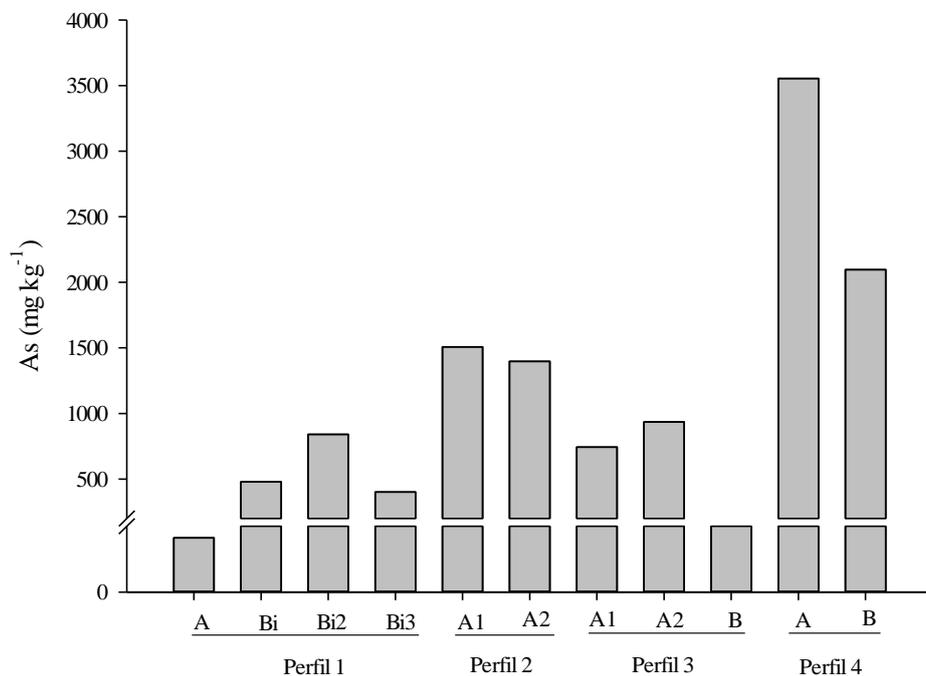


FIGURA 3. Capacidade máxima de adsorção de As pela fração argila dos solos da península Keller - Perfil 1: Haplic Regosol (Skeletal), Perfil 2: Mollic Leptsol (Ornithic), Perfil 3: Mollic Leptsol (Ornithic) e da península Barton - Perfil 4: Haplic Leptsol (Ornithic).

Por ser um ânion, a presença de óxidos no solo favorece a adsorção de As (Wang e Mulligan, 2006). Provavelmente se este ensaio tivesse sido realizado com pH padronizado em 5,5 os valores de CMAAs seriam muito superiores, uma vez que as alofanas e imogolita são caracterizadas pela alta capacidade de retenção de ânions (Kogan et al., 2003). Ladeira & Cimineli, estudando a adsorção de As em minerais isolados (goethita, gibsitita e caulinita) e em um Latossolo, verificaram que a goethita foi o mineral que mais adsorveu As (V), cerca de

12.000 mg kg<sup>-1</sup>. Campos et al. (2007) determinaram a CMAAs em 17 Latossolos com pH ajustado para 5,5 e observaram o máximo valor de 2.013 mg kg<sup>-1</sup>, sendo que o teor de argila e os óxidos de Fe e Al apresentaram influência positiva na CMAAs.

TABELA 4. Coeficientes de correlação da análise de regressão simples entre os atributos mineralógicos e a capacidade máxima de adsorção de Pb e As pela fração argila dos solos das penínsulas Keller e Barton, Ilha Rei George, Antártica Marítima<sup>(1)</sup>

Parâmetro	Pb	As
Argila	-0,49 <sup>ns</sup>	-0,76*
pH NaF <sub>argila natural</sub>	0,76*	0,85*
pH NaF <sub>pós OA</sub>	0,70*	0,79*
Al <sub>PYR</sub> -Al <sub>CuCl2</sub>	0,74*	0,73*
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sub>PYR</sub>	0,72*	0,70*
SiO <sub>2</sub> <sub>PYR</sub>	-0,69*	-0,74*
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sub>PYR</sub>	0,71*	0,68*
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sub>PYR</sub>	0,01 <sup>ns</sup>	0,29 <sup>ns</sup>
SOMA <sub>PYR</sub>	0,11 <sup>ns</sup>	0,38 <sup>ns</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sub>OA</sub>	0,61*	0,87*
SiO <sub>2</sub> <sub>OA</sub>	0,53 <sup>ns</sup>	0,71*
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sub>OA</sub>	0,47 <sup>ns</sup>	0,71*
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sub>OA</sub>	-0,36 <sup>ns</sup>	-0,04 <sup>ns</sup>
SOMA <sub>OA</sub>	0,40 <sup>ns</sup>	0,75*
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sub>NaOH</sub>	0,74*	0,66*
SiO <sub>2</sub> <sub>NaOH</sub>	0,43 <sup>ns</sup>	0,55*
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sub>NaOH</sub>	0,09 <sup>ns</sup>	0,61*
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sub>NaOH</sub>	0,18 <sup>ns</sup>	0,37 <sup>ns</sup>
SOMA <sub>NaOH</sub>	0,43 <sup>ns</sup>	0,58*
Amorfo <sub>TOTAL</sub>	0,51 <sup>ns</sup>	0,88*
Amorfo <sub>PYR+OA</sub>	0,57*	0,88*

(1) Os valores e os respectivos significados dos parâmetros mineralógicos são apresentados nas tabelas 1 e 2. \*significativo ao nível de 5% de probabilidade. <sup>ns</sup> não significativo.

Assim, o potencial contaminante de um elemento não depende apenas da presença e quantidade de minerais amorfos (ou cristalinos) capazes de retê-los, mas também das condições químicas em que as reações se desenvolvem, principalmente os valores de pH.

## 2.4. CONCLUSÕES

A capacidade máxima de adsorção foi elevada para Pb (valor máximo de 411.327 mg kg<sup>-1</sup>) e baixa para As (valor máximo de 3.554 mg kg<sup>-1</sup>), sendo o perfil com influência ornitogênica de pinguins o que apresentou os maiores valores de CMA.

Por apresentarem comportamento químico distintos, houve diferença nos parâmetros mineralógicos que determinaram a CMA de Pb e As. Para o metal catiônico (Pb), os principais atributos estão relacionados aos minerais amorfos ligados a MO com destaque para os óxidos de alumínio. Já para o metal aniônico (As), além dos amorfos ligados a MO, há contribuição dos amorfos extraídos com OA e NaOH, com destaque para os óxidos de Fe.

Do ponto de vista ambiental, os solos da Antártica ricos em minerais amorfos associados à atividade ornitogênica possuem maior poder filtrante para poluentes catiônicos como o Pb e menor poder filtrante para poluentes aniônicos como o As, sendo esta dinâmica fundamental para prever estratégias de preservação deste local.

## 2.5. LITERATURA CITADA

ALLEONI, L.R.F., MELLO, J.W.V. & ROCHA, W.S.D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F (Eds.). Química e mineralogia do solo. Parte II – Aplicações. Viçosa, SBCS, 2009. p. 69-129.

APPEL, C. & MA, L.Q. Concentration, pH, and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils. *Journal of Environmental Quality*, 31: 581–589, 2002.

ARIGONY NETO, J. Determinação e interpretação de características glaciológicas e geográficas com sistema de informações geográficas na Área Antártica Especialmente Gerenciada da baía do Almirantado, ilha Rei George, Antártica. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2001. 84 f. (Dissertação de mestrado).

BENJAMIN, M.M. & LECKIE, J.O. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 79, 209–221, 1981.

BOLLAND, M.D.A.; POSNER, A.M. & QUIRK, J.P. Surface charge on kaolinites in aqueous suspension. *Australian Journal Soil Research*, 14:197-216, 1976.

BLOOM, P.R.; McBRIDE, M.B. & WEAVER, R.M. Aluminum organic matter in acid soils: Salt-extractable aluminum. *Soil Science Society of America Journal*, 43:813-815, 1979.

CAMPBELL, I.B. & CLARIDGE, G.G.C. Antarctica: soils, weathering processes and environment. *Developments in Soil Science*, 16, 1987. 368 p.

CAMPBELL, A.S. & SCHWERTMANN, U. Evaluation of selective dissolution extractants in soil chemistry and mineralogy by differential X-ray diffraction. *Clay Minerals*, 20: 515-519, 1985.

CAMPOS, M. L.; GUILHERME, L. R. G.; LOPES, R. S.; ANTUNES, A. S.; MARQUES, J. J. S. M.; CURI, N. Teor e capacidade máxima de adsorção de arsênio em Latossolos brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 31:1311-1318, 2007.

DAHLGREEN, R.A. Quantification of allophane and imogolite. In: AMONETTE, J.E. & ZELAZNY, L.W (Eds.). *Quantitative Methods in Soil Mineralogy*. Madison, Soil Science Society of America, 430-448, 1994.

DUTTA, S. & SINGH, D. Sorption and desorption behavior of lead in four different soils of India. *Agricultural Sciences*, 2:41–48, 2011.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. *Manual de métodos de análises de solo*. 2.ed. rev. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2011. 230 p.

FERGUSON, S.H., FRANZMANN, P.D., REVILL, A.T., SNAPE, I. & RAYNER, J.L. The effects of nitrogen and water on mineralisation of hydrocarbons in diesel-contaminated terrestrial Antarctic soils. *Cold Regions Science and Technology*, 37: 197–212, 2003.

FONTES, M.P.F. & ALLEONI, L.R.F. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. *Scientia Agricola*, 63, 6:589-608, 2006.

GEE, G.W. & BAUDER, J.W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A (Ed.). *Methods of soil analysis, Part 1: Physical and mineralogical methods*. Madison, Soil Science Society of America, 1986. p. 383-412.

HAYES, K.F. & TRAINA, S.J. Metal speciation and its significance in ecosystem health. In: HUANG, P.M. (Eds.). *Soil chemistry and ecosystem health*. Madison, Soil Science Society of America, 1998. p.45-84. (SSSA Special Publication, 52).

JACKSON, M.L.; LIM, C.H. & ZELAZNY, L.W. Oxides, hydroxides, and aluminosilicates. In: KLUTE, A (Ed.). *Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods*. Madison, Soil Science Society of America, 1986. p. 101-150.

KOGAN, M.; METZ, A. & ORTEGA, R. Adsorption of glyphosate in chilean soils and its relationships with unoccupied phosphate binding sites, *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 38:513-519, 2003.

KORNDÖRFER, G. H.; PEREIRA, H. S.; CAMARGO, M. S. Análise de silício: solo, planta e fertilizantes. Uberlândia, GPSi/ICIAG/UFU, 2004. 24p.

LADEIRA, A.C.Q. & CIMINELLI, V.S.T. Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents. *Water Research*, 38:2087-2094, 2004.

LINHARES, L.A.; EGREJA FILHO, F.B.; OLIVEIRA, C.V. & BELLIS, V.M. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 44:291-299, 2009.

MELO, V.F.; NOVAIS, R.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; FONTES, M.P.F. & SINGH, B. Mineralogia das frações areia, silte e argila de sedimentos do Grupo Barreiras no município de Aracruz, estado do Espírito Santo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 26: 22-35, 2002a.

MELO, V.F.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B. & FONTES, M.P.F. Potassium and magnesium in clay minerals of some Brazilian soils as indicated by a sequential extraction procedure. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 33:2203-2225, 2002b.

MENDONÇA, T.; MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F.; SCHAEFER, C.E.R. & MICHAEL, R. Lead adsorption in the clay fraction of two soil profiles from Fildes Peninsula, King George Island. *Antarctic Science*, 25:389–396, 2013.

OLIVEIRA, L.M.; MENDONÇA, E.S.; JHAM, G.; SCHAEFER, C.E.G.R.; SILVA, I.R. & ALBUQUERQUE, M.A. Hidrocarbonetos em solos e sedimentos do entorno da Estação Antártica Brasileira Comandante Ferraz. *Oecologia Brasiliensis*, 11:144-156, 2007.

PFEIFER, H.R.; HÄUSSERMANN, A.; LAVANCHY, J.C. & HALTER, W. Distribution and behavior of arsenic in soils and waters in the vicinity of the former gold-arsenic mine of Salanfe, Western Switzerland. *Journal of Geochemical Exploration*, 93: 121-134, 2007.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; OLIVEIRA, L.R. & LIMA, J.M. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 25: 279-288, 2001a.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; OLIVEIRA, L.R. & LIMA, J.M. Efeito do pH na adsorção-dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 25: 269-277, 2001b.

SAADA, A.; BREEZE, D.; CROUZET, C.; CORNU, S.; BARANGER, P. Adsorption of arsenic (V) on kaolinite and on kaolinite-humic acids complexes: role of humic acid nitrogen groups. *Chemosphere*, 51:757-763, 2003.

SANTOS, I.R., SILVA-FILHO, E.V., SCHAEFER, C.E.G.R., ALBUQUERQUE-FILHO, M.R. & CAMPOS, L.S. Heavy metal contamination in coastal sediments and soils near the Brazilian Antarctic Station, King George Island. *Marine Pollution Bulletin*, 50, 185–194, 2005.

SCHAEFER, C.E.G.R.; FRANCELINO, M.R.; SIMAS, F.N.B. & ALBUQUERQUE FILHO, M.R. (Eds). (In: SCHAEFER, C.E.G.R.; FRANCELINO, M.R.; SIMAS, F.N.B. & COSTA, L.M. *Geologia e geotectônica da península Keller, Antártica Marítima*. NEPUT, Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, 2004. p. 7-13.

SCHULZE, D.G. X-ray diffraction analysis of soil minerals. In: AMONETTE, J.E. & ZELAZNY, L.W. (Eds.). *Quantitative methods in soil mineralogy*. Madison, Soil Science Society of America, 1994. p. 412-429.

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

SHEPPARD, D.S.; CLARIDGE, G.G.C. & CAMPBELL, I.B. Metal contamination of soils at Scott Base, Antarctica. *Applied Geochemistry*, 15:513–530, 2000.

SMITH, E.; NAIDU, R. & ALSTON, A.M. Arsenic in the soil environment: a review. *Advances in Agronomy*, 64:149-195, 1998.

SPARKS, D.L. *Environmental soil chemistry*. San Diego, Academic Press, 1995. 237 p.

SPOSITO, G. *The surface chemistry of soils*. New York, Oxford University Press, 1984. 234 p.

SIMAS, F.N.B.; SCHAEFER, C.E.; MELO, V.F.; GUERRA, M.B.B.; SAUNDERS, M.; GILKES, R.J. Claysized minerals in permafrost-affected soils (Cryosols) from King George Island, Antarctica. *Clays and Clay Minerals*, 54:721-736, 2006.

TOWNSEND, A.T.; SNAPE, I.; PALMER, A.S. & SEEN, A.J. Lead isotopic signatures in Antarctic marine sediment cores: a comparison between 1M HCl partial extraction and HF total digestion pre-treatments for discerning anthropogenic inputs. *Science of the Total Environment*, 408:382–389, 2009.

YEOMANS, J.C. & BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 19:1467-1476, 1988.

WADA, K. Allophane and imogolite. In Dixon, J.B. & Weed, S.B. (Eds.) *Minerals in soil environments*. 2 ed. Madison, SSSA, 1989. p.1051-1087.

WANG, S. & MULLIGAN, C. Natural attenuation processes for remediation of arsenic contaminated soils and groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 138:459-470, 2006.

## CONCLUSÃO GERAL

Para a caracterização, a extração em duas etapas se mostrou eficiente na remoção dos minerais amorfos, permitindo a quantificação das fases mais lábeis e das fases mais estáveis desses minerais. A atividade ornitogênica favorece a formação de minerais amorfos em formas mais lábeis, com proporções de até 96% de óxidos extraídos com pirofosfato de sódio  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  e de até 100% para extração com oxalato de amônio  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

O teor de minerais amorfos na fração argila foi de até 44% nos perfis com atividade ornitogênica, demonstrando que esta atividade contribui na formação desses minerais, principalmente associados à matéria orgânica e óxidos de Fe e Al. A relação  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \leq 2$  indica que em todos os perfis há predomínio de alofana.

Os minerais amorfos associados à matéria orgânica são os principais responsáveis no tamponamento do  $\text{Al}^{3+}$  em solos com atividade ornitogênica.

A capacidade máxima de adsorção foi elevada para Pb (valor máximo de  $411.327 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e baixa para As (valor máximo de  $3.554 \text{ mg kg}^{-1}$ ), sendo o perfil com influência ornitogênica de pinguins o que apresentou os maiores valores de CMA.

Por apresentarem comportamento químico distintos, houve diferença nos parâmetros mineralógicos que determinaram a CMA de Pb e As. Para o metal catiônico (Pb), os principais atributos estão relacionados aos minerais amorfos ligados a MO com destaque para os óxidos de alumínio. Já para o metal aniônico (As), além dos amorfos ligados a MO, há contribuição dos amorfos extraídos com OA e NaOH, com destaque para os óxidos de Fe.

Do ponto de vista ambiental, os solos da Antártica ricos em minerais amorfos associados à atividade ornitogênica possuem maior poder filtrante para poluentes catiônicos como o Pb e menor poder filtrante para poluentes aniônicos como o As, sendo esta dinâmica fundamental para prever estratégias de preservação deste local.