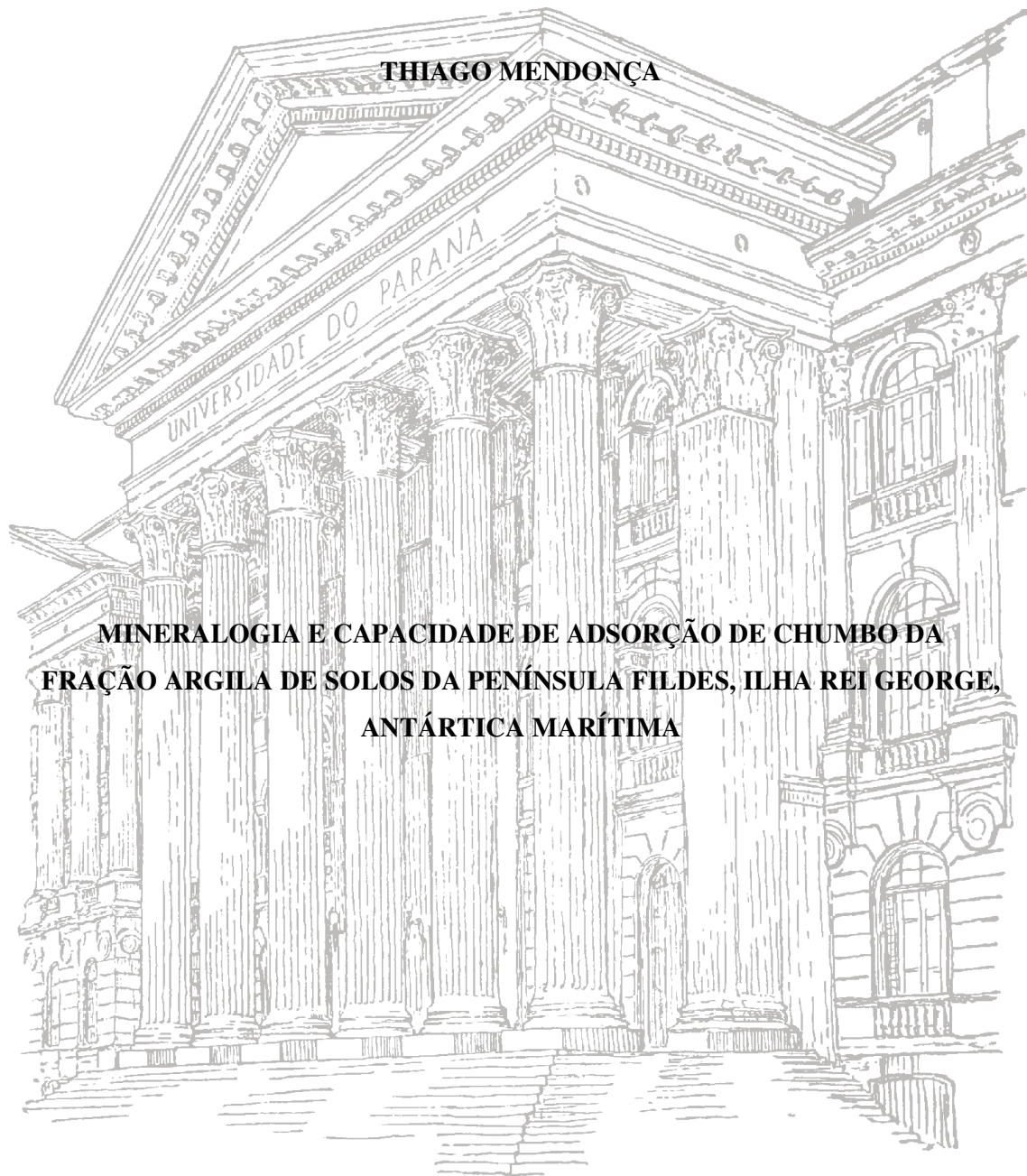


**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**THIAGO MENDONÇA**



**MINERALOGIA E CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CHUMBO DA  
FRAÇÃO ARGILA DE SOLOS DA PENÍNSULA FILDES, ILHA REI GEORGE,  
ANTÁRTICA MARÍTIMA**

**CURITIBA**

**2011**

**THIAGO MENDONÇA**

**MINERALOGIA E CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CHUMBO DA  
FRAÇÃO ARGILA DE SOLOS DA PENÍNSULA FILDES, ILHA REI GEORGE,  
ANTÁRTICA MARÍTIMA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração em Qualidade e Sustentabilidade Ambiental, Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, 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  
Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Ernesto Gonçalves Reynard Schaefer

**CURITIBA**

**2011**



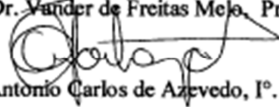
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
DEPARTAMENTO DE SOLOS E ENGENHARIA AGRÍCOLA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO(MESTRADO)  
Rua dos Funcionários, 1640-Curitiba/PR-80035-050-Fone/Fax 41-3350-5648  
Página: [www.pgcisolo.agrarias.ufpr.br/](http://www.pgcisolo.agrarias.ufpr.br/)  
E-mail: [pgcisolo@ufpr.br](mailto:pgcisolo@ufpr.br)

## PARECER

Os Membros da Comissão Examinadora, designados pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado, apresentada pelo candidato **THIAGO MENDONÇA**, sob o título: "**Mineralogia e capacidade de adsorção de chumbo na fração argila de solos da Península Fildes, Ilha Rei George, Antártica Marítima**", requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciência do Solo – Área de Concentração: Qualidade e Sustentabilidade Ambiental, do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após haverem analisado o referido trabalho e arguido o candidato, são de Parecer pela "**APROVAÇÃO**" da Dissertação, completando assim, os requisitos necessários para receber o diploma de **Mestre em Ciência do Solo - Área de Concentração: "Qualidade e Sustentabilidade Ambiental"**.

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, em Curitiba, 25 de maio de 2011.

  
Prof. Dr. Vander de Freitas Melo, Presidente

  
Prof. Dr. Antonio Carlos de Azevedo, Iº. Examinador

  
Prof. Dr. Valmiqui Costa Lima, IIº. Examinador



Aos meus pais, Luzia e Olavo, e à minha irmã, Talita,  
por todo amor, carinho e apoio incondicional,  
maiores incentivadores da minha caminhada,

**DEDICO.**

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, pela possibilidade de aprender mais a cada dia e pela conclusão de mais esta etapa.

À UFPR, ao PPG-CS e ao REUNI, por toda infraestrutura e apoio financeiro durante o curso.

Ao meu orientador, Prof. Vander de Freitas Melo, pela confiança em mim depositada, paciência, orientação e principalmente por compreender minhas limitações e apostar em meus pontos fortes.

Aos professores do Programa, em especial Prof. Bruno Reissmann, Prof. Valmiqui Costa Lima e Profa. Fabiane Vezzani, que muito contribuíram com este trabalho com suas palavras de afeto e otimismo. Aos Professores que participaram da banca: Prof. Antônio Carlos Azevedo (ESALQ/USP), Prof. Valmiqui e Prof. Antônio Motta (DSEA/UFPR), agradeço pelas valiosas contribuições, que enriqueceram o nosso trabalho.

Ao Prof. Carlos Ernesto Schaefer, pela oportunidade de participar da viagem à Antártica, pela co-orientação, cordialidade e transferência de conhecimentos. Ao Prof. Luís Reynaldo Alleoni, pelo auxílio metodológico na etapa final do trabalho, essencial à conclusão do mesmo.

A todos os colegas e amigos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho, à toda turma do Mestrado, em especial à Caroline Silvano, Izabel Araújo, Jairo Calderari Jr., Katy Cantelli, Maurício Hashimoto, Olinda Soares e Patrícia Palacios, vocês foram demais!

Aos funcionários Aldair, Cleusa, Elda, Juliane, Roberto e, em especial à Maria Carvalho, por todo apoio nas análises de laboratório e amizade, sem os quais tudo seria mais difícil. Ao Secretário do Programa, Gerson Novicki, por todo apoio administrativo e amizade.

Aos estagiários Gislaine, Tamara, David e Cíntia, que muito auxiliaram na árdua rotina de laboratório, sempre com muito bom-humor.

Aos amigos da XXVIII Operantar: Adriano Spielmann, Roberto Michel, Juçara Bordin, Bruno Resck, Juliana Tostes, Francisco Petruccio, Luiz Eduardo Consiglio, Ivan Almeida, Cleverson Pires, Marcus Locatelli e especialmente ao Alpinista do Clube Alpino Paulista, Bruno Sellmer, o “*Urso polar Antártico*” que nos manteve vivos

durante nossa estada na Antártica e ainda nos deu belíssimas lições de fotografia e de vida.

A toda tripulação do Navio Polar Almirante Maximiano, nas pessoas do Capitão Segóvia e Imediato Sênior, por todo apoio logístico e pela ótima convivência. Ao Grupo-Base e pesquisadores da Estação Antártica Comandante Ferraz do verão de 2010.

Aos meus amigos e familiares, por compreenderem as minhas ausências.

Muito Obrigado!

“Todo grande progresso da ciência resultou de uma nova audácia da imaginação.”

**John Dewey**

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

### **CAPÍTULO 2 – MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA DE SOLOS DA PENÍNSULA FILDES, ANTÁRTICA MARÍTIMA**

- FIGURA 1 - Mapa da Antártica e da Ilha Rei George, com destaque para a Península Fildes e Ilha Ardley.....24
- FIGURA 2 - Difratoograma de raios X (radiação  $\text{CuK}\alpha$ ) da fração argila do horizonte C1 do perfil 1, Península Fildes, Antártica Marítima.....30
- FIGURA 3 - Difratoogramas de Raios X (Radiação  $\text{Cu-K}\alpha$ ) da fração argila dos horizontes OH, A e Bi do Perfil 2, Península Fildes, Antártica Marítima.....37
- FIGURA 4 - Difratoogramas de raios X (Radiação  $\text{CuK}\alpha$ ) da fração argila após os tratamentos sequenciais (pirofosfato de Na – PYR, oxalato de amônio – OA e hidróxido de sódio – NaOH) e a ocorrência de minerais amorfos no padrão de difração diferencial de raios X (DDRX) (padrão de OA menos o padrão de NaOH) da fração argila do horizonte OH do perfil 2 da Península Fildes, Antártica Marítima.....39
- FIGURA 5 - Difratoogramas de Raios X (Radiação  $\text{Cu-K}\alpha$ ) da fração argila dos horizontes A1, A2 e C do Perfil 3, Península Fildes, Antártica Marítima.....41
- FIGURA 6 - Difratoogramas de Raios X (Radiação  $\text{Cu-K}\alpha$ ) da fração argila dos horizontes A, Bp e Bp2 do Perfil 4, Península Fildes, Antártica Marítima.....44
- FIGURA 7 - Difratoogramas de raios X (Radiação  $\text{CuK}\alpha$ ) dos tratamentos sequenciais (pirofosfato de Na – PYR, oxalato de amônio – OA e hidróxido de sódio – NaOH) da fração argila do horizonte Bp do perfil 4 da Península Fildes, Antártica Marítima, mostrando a remoção de leucofosfita e miniulita após o tratamento com NaOH.....45

### **CAPÍTULO 3 - ADSORÇÃO DE CHUMBO PELA FRAÇÃO ARGILA DE SOLOS DA PENÍNSULA FILDES, ANTÁRTICA MARÍTIMA**

- FIGURA 1 - Área de estudo localizada na Península Fildes, Ilha Rei George,



	Antártica Marítima.....	56
FIGURA 2 -	Curvas de adsorção de Pb na fração argila dos horizontes A2 (a) e C1 (b) do perfil 1 Península Fildes, Antártica Marítima.....	62
FIGURA 3 -	Curvas de adsorção de Pb na fração argila dos horizontes Bp (a) e Bp2 (b) do perfil 2, Península Fildes, Antártica Marítima.....	62

## LISTA DE QUADROS

### **CAPÍTULO 2 – MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA DE SOLOS DA PENÍNSULA FILDES, ANTÁRTICA MARÍTIMA**

- QUADRO 1 - Altitude, coordenada geográfica e descrição geral dos perfis da Península Fildes, Antártica Marítima.....24
- QUADRO 2 - Análise textural dos solos e descrição morfológica dos perfis da Península Fildes, Antártica Marítima.....25
- QUADRO 3 - Principais atributos químicos de solos da Península Fildes, Antártica Marítima.....26
- QUADRO 4 - Teores de óxidos obtidos pelas extrações sequenciais com pirofosfato de Na, oxalato de amônio e NaOH na fração argila de solos da Península Fildes, Antártica Marítima.....33
- QUADRO 5 - Remoção de massa da fração argila de solos da Península Fildes, Antártica Marítima, pelas extrações sequenciais com pirofosfato de Na (PYR), Oxalato de Amônio (OA) e NaOH.....34

### **CAPÍTULO 3 – ADSORÇÃO DE CHUMBO PELA FRAÇÃO ARGILA DE SOLOS DA PENÍNSULA FILDES, ANTÁRTICA MARÍTIMA**

- QUADRO 1 - Descrição geral e teores de argila e de carbono orgânico total (COT) dos perfis de solos da Península Fildes, Antártica Marítima.....56
- QUADRO 2 - Teores de óxidos de Al, Fe e Si e total de massa de argila removida pelas extrações sequenciais com pirofosfato de Na (PYR), oxalato de amônio (OA) e NaOH na fração argila de solos da Península Fildes, Antártica Marítima.....58
- QUADRO 3 - Composição mineralógica da fração argila determinada por difratometria de raios X (DRX) e difratometria diferencial de raios X (DDRX) da fração argila dos horizontes selecionados dos solos da Península Fildes, Antártica Marítima.....60
- QUADRO 4 - Porcentagem de Pb adsorvido em relação as concentrações adicionadas na fração argila de solos da Península Fildes, Antártica Marítima.....63
- QUADRO 5 - Constantes de Langmuir (constante de afinidade (K) e adsorção máxima (b)) da cinética de adsorção de Pb na fração argila de solos da Península

	Fildes, Antártica Marítima.....	64
QUADRO 6 -	Coeficientes de correlação da análise de regressão simples entre os atributos mineralógicos e os parâmetros de adsorção K e b da Isotherma de Langmuir dos solos da Península Fildes, Antártica Marítima.....	65

## SUMÁRIO

RESUMO GERAL .....	14
GENERAL ABSTRACT .....	16
<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	<b>18</b>
<b>CAPÍTULO 2 – MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA DE SOLOS DA PENÍNSULA FILDES, ILHA REI GEORGE, ANTÁRTICA MARÍTIMA</b> .....	<b>20</b>
RESUMO .....	20
CHAPTER 2 - CLAY FRACTION MINERALOGY OF SOILS OF FILDES PENINSULA, KING GEORGE ISLAND, MARITIME ANTARCTICA.....	21
ABSTRACT .....	21
1 INTRODUÇÃO .....	22
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	23
2.1 ÁREA DE ESTUDO, AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS ..	23
2.2 SEPARAÇÃO DA FRAÇÃO ARGILA .....	27
2.3 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA.....	27
2.3.1 Extração sequencial para estudo de minerais de baixa cristalinidade.....	27
2.3.1.1 Extração com pirofosfato de sódio (PYR).....	28
2.3.1.2 Extração com oxalato de amônio (OA).....	28
2.3.1.3 Extração com hidróxido de sódio (NaOH) .....	28
2.3.2 Difractometria de raios X (DRX) e difratometria diferencial de raios X (DDRX) .	28
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
3.1 PERFIL 1: SOLO NÃO ORNITOGÊNICO .....	29
3.2 PERFIL 2 – INFLUÊNCIA ORNITOGÊNICA DE SKUAS ( <i>Catharacta</i> sp.).....	35
3.3 PERFIL 3 – INFLUÊNCIA ORNITOGÊNICA DIRETA DE COLÔNIA DE PINGUINS ( <i>Pygoscelis</i> sp.).....	39
3.4 PERFIL 4 – INFLUÊNCIA ORNITOGÊNICA INDIRETA POR COLÔNIA DE PINGUINS ( <i>Pygoscelis</i> sp.).....	42
4 CONCLUSÕES .....	45

5 LITERATURA CITADA.....	46
CAPÍTULO 3 – ADSORÇÃO DE CHUMBO PELA FRAÇÃO ARGILA DE SOLOS DA PENÍNSULA FILDES, ILHA REI GEORGE, ANTÁRTICA MARÍTIMA.....	52
RESUMO .....	52
CHAPTER 3 – LEAD ADSORPTION BY THE CLAY FRACTION OF SOILS FROM FILDES PENINSULA, KING GEORGE ISLAND, MARITIME ANTARCTICA.....	53
ABSTRACT .....	53
1 INTRODUÇÃO .....	54
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	55
2.1 ÁREA DE ESTUDO E AMOSTRAGEM DOS SOLOS .....	55
2.2 CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO ARGILA .....	57
2.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE Pb DA FRAÇÃO ARGILA .....	60
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
4 CONCLUSÕES .....	67
5 LITERATURA CITADA.....	68
CAPÍTULO 4 – CONCLUSÃO GERAL .....	73
RESUMO BIOGRÁFICO.....	75

# MINERALOGIA E CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE CHUMBO DA FRAÇÃO ARGILA DE SOLOS DA PENÍNSULA FILDES, ILHA REI GEORGE, ANTÁRTICA MARÍTIMA <sup>1</sup>

Autor: Thiago Mendonça

Orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

Co-Orientador: Prof. Dr. Carlos Ernesto Gonçalves Reynard Schaefer

## RESUMO GERAL

A Antártica é um ambiente singular, com clima e características próprias. Entretanto, processos diferenciados ocorrem na formação de solos nesta região do globo, como a ornitogênese, por exemplo, e a escassez de água líquida durante parte do ano. São encontrados nesta região solos com intensidade de intemperismo variável, havendo áreas com predomínio de intemperismo físico e outras com predomínio do intemperismo químico. Atualmente, muitas atividades de pesca, turismo e pesquisa são desenvolvidas no continente branco, o que pode levar possíveis contaminantes àquela região do globo. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi caracterizar a mineralogia da fração argila de solos com influência ornitogênica da Península Fildes, Ilha Rei George, Antártica Marítima e verificar a sua capacidade de adsorver chumbo (Pb). Para o primeiro trabalho (caracterização mineralógica) foram amostrados quatro perfis de solo e destes, os dois com maiores teores de fração argila foram utilizados no segundo artigo. Em laboratório, as amostras foram submetidas à procedimentos de extração sequencial para estudo dos minerais amorfos (pirofosfato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (PYR), oxalato de amônio  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (OA) e NaOH  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (NaOH)), sendo analisados os minerais da fração argila de cada extração por Difractometria de Raios X (DRX) e Difractometria Diferencial de Raios X (DDRX). O estudo da adsorção de Pb foi realizado a partir da saturação de amostras de argila natural com diferentes concentrações de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . A mensuração do Pb foi realizada em Espectrofotometria de Absorção Atômica (AAS). A ocorrência de minerais primários de menor estabilidade, como feldspato, plagioclásio, mica e piroxênio, evidencia a baixa intensidade do intemperismo no ambiente Antártico estudado. A atividade ornitogênica (skuas e pinguins) foi fundamental para acelerar a gênese dos solos: formação de argila e de minerais amorfos e intenso processo de fosfatização (neogênese de leucofosfita, metavariscita e miniulita). Ainda assim, o que torna os solos da Antártica únicos foi a expressiva ocorrência de minerais amorfos na fração argila (teores variaram de 20,9 a 65,6 %) associados à matéria orgânica (complexos metal-matéria orgânica) e ricos em óxidos de Al e Si (alofanas e imogolitas) e de Fe. Os elevados teores desses minerais podem compensar os baixos teores de argila dos solos e aumentar a retenção de poluentes iônicos e polares, eventualmente incluídos na Antártica por atividades de turismo e de pesquisa. Com relação à adsorção de Pb na fração argila de solos da Península Fildes, os valores de adsorção máxima foram extremamente elevados (valor

---

<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. (75 p.) Maio, 2011.

máximo de  $322.581 \text{ mg kg}^{-1}$ ) em relação a trabalhos realizados em outras regiões do planeta, o que faz do ambiente Antártico único. Os dados indicaram a ocorrência de dois estágios, sendo o primeiro com elevada percentagem de adsorção do Pb adicionado (quimiossorção), seguida por uma fase mais lenta (adsorção não específica ou complexo de esfera externa). Do ponto de vista ambiental, solos com maiores teores de argila e de minerais amorfos, normalmente associados à atividade ornitogênica teriam, na Antártica, maior poder filtrante de Pb, reduzindo a possível lixiviação e contaminação de águas subterrâneas.

Palavras-chave: Atividade Ornitogênica, Minerais Amorfos, Alofana, Imogolita, Isotermas de Adsorção, Quimiossorção.

## **MINERALOGY AND Pb ADSORPTION CAPACITY OF THE CLAY FRACTION OF SOILS OF FILDES PENINSULA, KING GEORGE ISLAND, MARITIME ANTARCTICA <sup>2</sup>**

Author: Thiago Mendonça

Advisor: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

Co-Advisor: Prof. Carlos Ernesto Gonçalves Reynard Schaefer

### **GENERAL ABSTRACT**

Antarctica is a unique environment, with its own climate and characteristics. However, different processes occur in the formation of soils in this region of the globe, such as ornothogenesis, and the scarcity of liquid water during part of the year. There are found in this region soils with variable intensity of weathering, and there are areas with the predominance of physical weathering and other with the predominance of chemical weathering. Currently, many activities of fishing, tourism and research are developed in the white continent, that lead possible contaminants to that region of the globe. In this context, the objective of this study was to characterize the clay mineralogy of soils with ornothogenic influence of Fildes Peninsula, King George Island, Maritime Antarctic and verify its ability to adsorb lead (Pb). For the first work (mineralogy) were sampled four soil profiles and of these, both with higher content of clay were used in the second work. In the laboratory, samples were subjected to sequential extraction procedures for the study of amorphous minerals (sodium pyrophosphate, 0.1 mol L<sup>-1</sup> (PYR), ammonium oxalate, 0.2 mol L<sup>-1</sup> (AO) and NaOH L 0.5 mol<sup>-1</sup> (NaOH)), and analyzed the clay minerals of each extraction with X-ray diffraction (XRD) and difference X-ray Diffractometry (DXRD). The study of adsorption of Pb was performed from the saturation of natural clay samples with different concentrations of Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. The measurement of Pb was performed in the atomic absorption spectrometry (AAS). The occurrence of less stable primary minerals such as feldspar, plagioclase, pyroxene and mica demonstrates the low intensity of weathering in the Antarctica environment studied. The ornothogenic activity (skuas and penguins) has been crucial to accelerate the genesis of soils: formation of clay fraction and amorphous minerals and intense process of phosphatization (neogenesis of leucophosphite, metavariscite and minyulite). Still, what makes unique the soils of Antarctica was the significant occurrence of amorphous minerals in the clay fraction (levels ranged from 20.9 to 65.6%) associated with organic matter (organic matter-metal complexes) rich in Al and Si oxides (allophane and imogolite) and Fe. High levels of these minerals can compensate the low clay content and increase the retention of ionic and polar pollutants, which may be included in Antarctic tourism activities and research. With respect to the adsorption of Pb in the clay fraction of soils from Fildes Peninsula, the maximum adsorption values were extremely high (maximum value of 322,581 mg kg<sup>-1</sup>) in respect of works carried out in other regions of the planet, making the Antarctic an unique environment. The

---

<sup>2</sup> Soil Science Master Dissertation. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. Curitiba. (75 p.) May, 2011.



data indicated the occurrence of two stages, the first with a high percentage of adsorption of Pb added (chemisorption), followed by a slower phase (non-specific adsorption or outer sphere complex). From an environmental standpoint, soils with more clay and amorphous minerals, usually associated with the ornithogenic activity in Antarctica, with power filter, reducing the potential of Pb leaching and contamination of groundwater.

Keywords: Ornithogenic Activity, Amorphous Minerals, Alofana, Imogolita, Adsorption isotherm, chemisorption.

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL

As singularidades e peculiaridades do ambiente Antártico chamam a atenção da comunidade científica de diversas partes do mundo, os quais desenvolvem pesquisas relacionadas à fauna, flora ou ainda aspectos físicos, químicos, geológicos e topográficos deste ambiente. Além disso, muitas pesquisas vêm relacionando o aumento da temperatura média global com a Antártica, uma vez que neste local as alterações podem ser percebidas com maior rapidez que no restante do mundo, devido à grande quantidade de água congelada.

Desse modo, a compreensão de fenômenos que ocorrem neste local pode auxiliar no entendimento de outros fenômenos, semelhantes ou não, que ocorrem ou possam ocorrer em outras regiões do globo.

Poucos são, entretanto, os estudos que enfocam os solos deste ambiente. Devido às baixas temperaturas e baixa atividade biológica, é comum a formação de solos não muito espessos, podendo inclusive ser encontrados índices mais altos de intemperismo físico que químico. Ainda assim, o conhecimento sobre os solos Antárticos e os minerais presentes nestes solos pode auxiliar na compreensão de processos pedogenéticos que ocorrem em outros locais do mundo.

Embora seja um ambiente adverso à manutenção da vida, muitos organismos apresentam adaptações morfofuncionais que os permitem ocupar determinadas áreas da Antártica ao longo de todo o ano ou por curtos períodos de tempo, como ocorre com as aves que nidificam neste continente.

Várias destas espécies acabam sendo responsáveis pelo aporte de grandes teores de matéria orgânica neste ambiente, o que favorece a formação de solos mais desenvolvidos. As chamadas pinguineiras são áreas com alta densidade populacional, onde a intensa geração de excretas favorece a pedogênese de maneira mais intensa.

No que se refere à adsorção de íons em constituintes do solo, principalmente aqueles de constituição mineral, trata-se de fundamental importância conhecer a relação que pode ser estabelecida entre os minerais presentes e formas poluentes como o Pb. Com a maior exploração do continente Antártico, tornam-se relevantes estudos de adsorção de poluentes sob o viés ambiental, uma vez que se trata de ambiente que vem recebendo crescente número de visitantes, pesquisadores e turistas, os quais levam consigo uma série de passivos ambientais, dentre os quais, os metais pesados podem ser os mais danosos.

Assim, o presente estudo discutirá sobre os solos formados na Península Fildes, Ilha Rei George, na porção Marítima da Antártica, enfocando principalmente a caracterização dos minerais presentes em diferentes solos e a sua capacidade de adsorver Pb.

## **CAPÍTULO 2 – MINERALOGIA DA FRAÇÃO ARGILA DE SOLOS DA PENÍNSULA FILDES, ILHA REI GEORGE, ANTÁRTICA MARÍTIMA**

### **RESUMO**

Os solos Antárticos são estudados há vários anos, entretanto, quando se trata da mineralogia destes solos, poucos são os artigos publicados na área. O objetivo deste trabalho foi caracterizar a mineralogia da fração argila de solos com e sem influência ornitogênica da Península Fildes, Ilha Rei George, Antártica Marítima. A fração argila de quatro perfis de solo foi estudada pela difração de raios X. Para estudo dos minerais amorfos as amostras foram tratadas sequencialmente com pirofosfato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (PYR), oxalato de amônio  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (OA) e NaOH  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (NaOH) e submetidas a difração diferencial de raios X. A ocorrência de minerais primários menos estáveis, como feldspato, plagioclásio, mica e piroxênio, evidencia a baixa intensidade do intemperismo no ambiente Antártico. A atividade ornitogênica (skuas e pinguins) foi fundamental para acelerar a gênese dos solos: formação de argila e de minerais amorfos e intenso processo de fosfatização (neogênese de leucofosfita, metavariscita e miniulita). Contudo, o que torna os solos da Antártica únicos foi a expressiva ocorrência de minerais amorfos na fração argila (teores variaram de 20,9 a 65,6 %) associados à matéria orgânica (complexos metal-matéria orgânica) e ricos em óxidos de Al e Si (alofanas e imogolitas) e de Fe. Os elevados teores desses minerais podem compensar os baixos teores de argila dos solos e aumentar a retenção de poluentes iônicos e polares, eventualmente incluídos na Antártica por atividades de turismo e de pesquisa.

Palavras-chave: Atividade Ornitogênica, Minerais Amorfos, Alofana, Imogolita, Fosfatização.

## CHAPTER 2 - CLAY FRACTION MINERALOGY OF SOILS OF FILDES PENINSULA, KING GEORGE ISLAND, MARITIME ANTARCTICA

### ABSTRACT

Antarctic soils have been studied for several years, however, when it comes to the mineralogy of these soils, there are few publications. The aim of this study was to characterize the clay mineralogy of soils with and without ornithogenic influence on Fildes Peninsula, King George Island, Maritime Antarctic. The clay fraction of four soil profiles were studied by X-ray diffraction. To study the amorphous minerals, the samples were sequentially treated with sodium pyrophosphate  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  (PYR), ammonium oxalate  $0.2 \text{ mol L}^{-1}$  (AO) and NaOH  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  (NaOH) and subjected to difference X-ray diffraction. The occurrence of less stable primary minerals such as feldspar, plagioclase, pyroxene and mica, demonstrates the low intensity of weathering in the Antarctic environment. The ornithogenic activity (penguins and skuas) was essential to accelerate the genesis of soils: formation of clay fraction and amorphous minerals and intense process of phosphatization (neogenesis of leucophosphate, metavariscite and minyulite). However, what makes the soils of Antarctica unique was the expressive occurrence of amorphous minerals in the clay fraction (levels ranged from 20.9 to 65.6%) associated with organic matter (organic matter-metal complexes) and Al and Si rich oxides (allophane and imogolite) and Fe. High levels of these minerals can compensate low clay soil content and increase the retention of ionic and polar pollutants, which may be included in Antarctic tourism and research activities.

Keywords: Ornithogenic Activity, Amorphous Minerals, Allophane, Imogolite, Phosphatization.

## 1 INTRODUÇÃO

Embora há mais de 90 anos se realizem estudos na Antártica, apenas depois do esforço empregado no Ano Geofísico Internacional, ocorrido em 1958, iniciaram-se pesquisas sobre os solos do Continente Antártico, principalmente no oeste do continente e na Península Antártica (Ugolini & Bockheim, 2008).

Nesta última área, certo conjunto de características favorece a formação de solos mais desenvolvidos, quando comparados aos solos da Antártica continental: temperaturas mais amenas durante os meses de verão, que favorecem maior disponibilidade de água líquida (Campbell & Claridge, 1987) e a presença de animais nidificantes, como skuas e pinguins, que contribuem com o aporte de matéria orgânica (MO) e com o revolvimento da camada superficial do solo. Em última instância, isto favorece a colonização de microorganismos, musgos e líquens nestes solos.

Estudos caracterizando a formação (Beyer et al., 1999; Michel et al., 2006; Simas et al., 2007), a química (Lee et al., 2004; Schaefer et al., 2008; Cannone et al., 2008, Malandrino et al., 2009) e a classificação de solos (Beyer & Bölter, 2000; Simas et al., 2008), a vegetação (Broady, 1996; Pereira et al., 2007) e a dinâmica de nutrientes no sistema solo-planta (Allen et al., 1967; Bokhorst et al., 2007) são recorrentes no tocante à Antártica e à Península Antártica.

Quando se trata de trabalhos relacionados à mineralogia da fração argila destes solos, entretanto, as publicações tornam-se mais raras. Surge então a necessidade de se investir em trabalhos que abordem aspectos mineralógicos de solos da Antártica, como os de Vennum & Nejedly (1990), Jeong & Yoon (2001), Jeong et al. (2004), Simas et al. (2006; 2007) e Navas et al. (2008). Trabalhos com este enfoque podem fornecer informações referentes à formação dos minerais constituintes dos solos Antárticos, o que pode auxiliar a compreensão da gênese de solos em outros ambientes, extremos ou não como a Antártica. Notadamente, a caracterização mineralógica da fração coloidal, aliada ao teor de argila, permite prever a vulnerabilidade dos solos da Antártica quanto à ocupação antrópica, o que pode resultar no aporte de contaminantes orgânicos e minerais.

Vennum & Nejedly (1990) encontraram mica, clorita, ilita-esmectita, esmectita, caulinita e vermiculita como principais minerais da fração argila de solos do Oeste da Antártica. Estes autores reconheceram ainda que as grandes quantidades de mica e clorita na maioria dos solos, associada aos baixos teores de argila e baixo grau de

desenvolvimento dos perfis, eram indicativos do predomínio do intemperismo físico (desagregação da rocha matriz) nas áreas avaliadas.

Simas et al. (2006) estudaram aspectos mineralógicos de alguns solos da Baía do Almirantado, no entorno da Estação Antártica Brasileira Comandante Ferraz, na Ilha Rei George, e verificaram que o intemperismo químico é um processo ativo na dissolução de minerais primários nos Criosolos e que a grande quantidade de minerais não-cristalinos indicou que as características químicas destes solos são influenciadas pela atividade ornitogênica.

Já Navas et al. (2008) citaram que os solos da Península Byers mostravam-se mais desenvolvidos que os da Península Hurd, na Ilha Livingston. Segundo os autores, a composição química dos solos relacionava-se aos materiais de origem e estes ainda sofriam em maior grau a ação do intemperismo físico e dos processos de crioturbação (ou processos criogênicos) que do intemperismo químico.

O objetivo deste trabalho foi caracterizar a mineralogia da fração argila de solos com e sem influência ornitogênica da Península Fildes, Ilha Rei George, Antártica Marítima.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

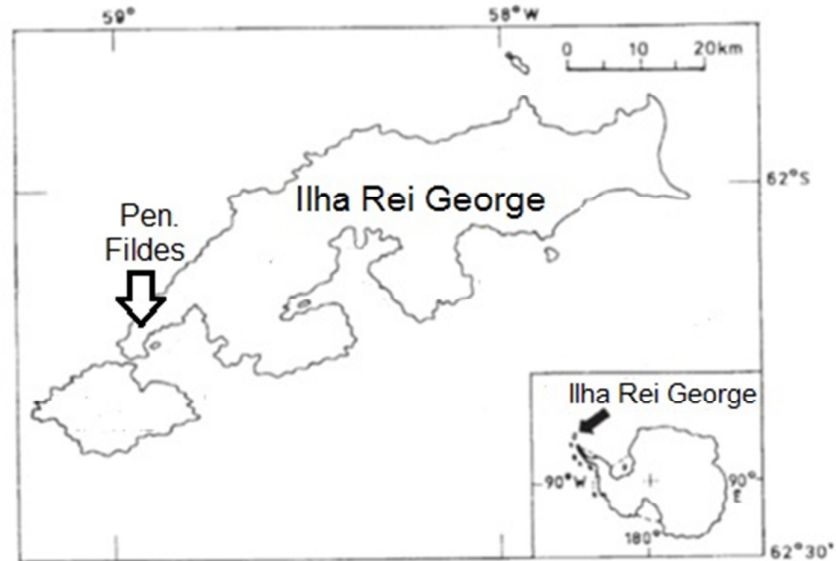
### **2.1 ÁREA DE ESTUDO, AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS**

O estudo foi realizado na Península Fildes, localizada na Ilha Rei George, Arquipélago das Shetland do Sul, Antártica Marítima, coordenadas UTM 21S WGS 84 Lat. 399257 e Long. 3100481 (Figura 1).

Em cada local selecionado (Quadro 1), abriu-se uma trincheira até 60 cm ou até o material de origem ou permafrost nos solos mais rasos, fazendo-se a amostragem dos horizontes pedogenéticos. Os atributos morfológicos foram descritos conforme Santos et al. (2005) (Quadro 2) e de cada horizonte retirou-se cerca de 2 kg de solo que, após transporte e secagem ao ar, foram tamisados em peneira com malha de 2 mm para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA).

Todos os solos estudados são derivados de rochas máficas, em geral basaltos andesíticos (Albuquerque Filho et al., 2004), afetados pelo retrabalhamento do Glaciar Collins. Os quatro perfis estudados apresentavam boa drenagem e erosão não aparente.

A declividade na área dos perfis não ultrapassou 3% e o relevo era suave ondulado em todos os locais de coleta. O sistema de classificação utilizado foi a World Reference Base of Soil Resources (ISSS, 1998) (Quadro 1).



**Figura 1.** Mapa da Antártica e da Ilha Rei George, com destaque para a Península Fildes e Ilha Ardley (Fonte: Simas et al., 2006).

**Quadro 1.** Altitude, coordenada geográfica e descrição geral dos perfis da Península Fildes, Antártica Marítima

Altitude (m)	Coordenadas	Descrição do local
<b>Perfil 1 – Criossolo Háptico Reductáguico</b>		
30	UTM 21S WGS 84 Lat. 399257 e Long 3100481	Canal de degelo em antigo fundo de lago; sem vegetação e colonização de aves.
<b>Perfil 2 – Cambissolo Ornitogênico Húmico gélico</b>		
31	UTM 21S WGS 84 Lat. 397772 e Long 3101124	Topo de pequeno morro residual próximo ao litoral com ninhal de skuas; colonização mista de líquens e musgos.
<b>Perfil 3 – Criossolo Ornitogênico Hístico fosfatizado</b>		
38	UTM 21S WGS 84 Lat. 0400086 e Long 3100498	Terço superior em rampa, com colônia de pinguins papua; colonização de algas talosas.
<b>Perfil 4 – Criossolo Ornitogênico Mólico fosfatizado</b>		
42	UTM 21S WGS 84 Lat. 400037 e Long 3100511	Superfície aplainada elevada com influência indireta de colônia de pinguins ativa; colonização por montículos de musgo; Permafrost a 70 cm de profundidade.



**Quadro 2.** Análise textural dos solos e descrição morfológica dos perfis da Península Fildes, Antártica Marítima

Horizonte	Profundidade (cm)	Estrutura <sup>(1)</sup>	Consistência <sup>(2)</sup>	Areia	Silte	Argila
				----- g kg <sup>-1</sup> -----		
<b>Perfil 1 – Criosolo Háptico Reductáguico</b>						
C1	0-15	GS	Mc, Fr, NPl, NPe	470	480	50
<b>Perfil 2 – Cambissolo Ornitogênico Húmico gélido</b>						
OH	10-0	G	LD, Fi, Pl, Pe	515	415	70
A	0-10	BA, F, Me	D, Fi, Pl, Pe	520	340	140
Bi	10-20	BA, F, Me	D, Fi, Pl, Pe	530	360	110
<b>Perfil 3 – Criosolo Ornitogênico Hístico fosfatizado</b>						
A1	0-10	BS, M, P	D, Fi, LPl, Pe	528	407	65
A2	10-30	BS, M, P	D, Fi, LPl, Pe	580	320	90
C1	30-40	GS	LD, Fi, NPl, LPe	590	320	90
<b>Perfil 4 – Criosolo Ornitogênico Mólico fosfatizado</b>						
A	0-10	Ma	D, Fi, NPl, Pe	366	556	78
Bp	10-30	Ma	D, Fi, NPl, Pe	320	480	200
Bp2	30-60	Ma	D, Fi, NPl, Pe	430	410	160

<sup>(1)</sup> Estrutura: tipo (G - grumos, GS - grãos simples, BA - blocos angulares, BS - blocos subangulares, Ma - maciça), grau de desenvolvimento (F - forte, M - moderado), tamanho (P - pequeno, MP - muito 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).

Procedeu-se à análise textural (método da pipeta) e à caracterização química (pH em H<sub>2</sub>O, em solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 M e em solução de KCl 1 mol L<sup>-1</sup>; teores trocáveis de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> - extração com KCl 1 mol L<sup>-1</sup>; teores trocáveis de K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> e P disponível - extração com solução de Mehlich-1; teores de H + Al<sup>3+</sup> (acidez potencial) - extração com acetato de Ca 0,5 mol L<sup>-1</sup> pH 7,0), segundo procedimentos descritos em Embrapa (1997). Para o carbono orgânico total (COT) utilizou-se o método de combustão úmida (Yeomans & Bremner 1988). A análise textural e a caracterização química são apresentadas nos quadros 2 e 3, respectivamente.

**Quadro 3.** Principais atributos químicos de solos da Península Fildes, Antártica Marítima<sup>(1)</sup>

Horiz.	Prof.	pH			P	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H+Al <sup>3+</sup>	CTC pH 7,0	COT	V	m
		cm	H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>											
<b>Perfil 1 – Criosolo Háptico Reductáguico</b>															
C1	0-15	5,2	4,2	4,7	1676,0	0,31	1,37	5,38	2,96	0,00	6,80	16,82	9,4	59,6	0,0
<b>Perfil 2 – Cambissolo Ornitogênico Háptico gélido</b>															
OH	10-0	4,9	4,0	3,8	422,0	0,26	0,58	0,72	0,00	8,10	25,10	26,66	13,1	5,9	83,9
A	0-10	5,0	3,9	3,7	317,3	0,29	0,66	1,14	0,37	4,14	26,20	28,67	20,8	8,6	62,6
Bi	10-20	4,9	3,9	3,6	525,1	0,31	0,69	0,60	0,09	6,65	26,60	28,29	7,4	6,0	79,7
<b>Perfil 3 – Criosolo Ornitogênico Hístico fosfatizado</b>															
A1	0-10	4,0	3,6	3,6	564,5	0,16	0,30	0,18	0,16	3,37	26,40	27,21	13,6	3,0	80,6
A2	10-30	4,8	4,0	3,9	510,7	0,16	0,40	0,38	0,31	2,51	23,20	24,46	6,2	5,2	66,6
C1	30-40	4,8	4,0	3,7	523,9	0,27	0,58	0,55	0,51	3,28	19,70	21,61	3,5	8,8	63,2
<b>Perfil 4 – Criosolo Ornitogênico Mólico fosfatizado</b>															
A	0-10	5,7	4,6	4,1	2469,1	0,38	1,24	5,53	4,51	0,77	12,20	23,86	8,3	48,9	6,2
Bp	10-30	6,3	5,3	4,7	3181,9	0,38	1,39	7,26	4,51	0,10	8,60	22,14	4,8	61,2	0,7
Bp2	30-60	5,8	4,6	4,2	1125,7	0,38	1,16	4,51	2,58	0,67	14,90	23,53	9,8	36,7	7,2

<sup>(1)</sup> COT = carbono orgânico total; CTC pH 7,0 = Soma de bases (K<sup>+</sup> + Na<sup>+</sup> + Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>) + H + Al<sup>3+</sup>; V (saturação por bases) = (Soma de bases / CTC pH 7,0) x 100; m (saturação por alumínio) = [Al<sup>3+</sup> / CTC pH do solo (soma de bases + Al<sup>3+</sup>)] x 100.

## 2.2 SEPARAÇÃO DA FRAÇÃO ARGILA

Cerca de 40 g de TFSA foi agitada em 100 mL de água pH 10,0 (1 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em 10 L de água deionizada) para promover a dispersão das frações em agitador orbital a 120 osc. min<sup>-1</sup>. Evitou-se o uso de soluções básicas dispersantes (como NaOH 0,2 mol L<sup>-1</sup>) devido à grande quantidade de material amorfo na fração argila (Simas et al., 2006). Devido à reduzida quantidade de argila, este procedimento foi repetido em média dez vezes, até a obtenção de argila suficiente para todos os procedimentos analíticos.

A fração areia foi retida em peneira de malha 0,053 mm e as frações silte e argila recolhidas em provetas de 1.000 mL, as quais foram separadas por sedimentação baseando-se na Lei de Stokes (Gee & Bauder, 1986).

## 2.3 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA

### 2.3.1 Extração sequencial para estudo de minerais de baixa cristalinidade

A argila sem tratamento foi submetida às seguintes extrações sequenciais: Pirofosfato de Na 0,1 mol L<sup>-1</sup>; Oxalato de Amônio 0,2 mol L<sup>-1</sup> e; NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> (Simas et al., 2006). Os procedimentos comuns a todas as extrações foram: antes de cada extração, as amostras foram tamisadas em malha de 0,053 mm e secas por 24 horas em estufa a 40° C; após cada extração, a remoção do excesso de sal foi realizada com (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</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 4.000 rpm, durante 10 minutos; os extratos foram preservados com HNO<sub>3</sub> 3% e armazenados em frascos âmbar sob refrigeração; os teores de Al, Fe, Mg, Si e Mn foram determinados por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e os resultados para Al, Fe, Si, Mn e P foram convertidos para percentagem de óxidos.

A massa total removida por cada tratamento foi estimada pela equação exposta em Simas et al. (2006):

$$T_i = Y_i + X_i + Z_i \quad \text{Equação I}$$

Em que:

$T_i$  - 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>);

$X_i$  -  $(0,001 * \text{massa removida pela extração com Oxalato de Amônio (em g kg}^{-1}) * (1000 - Y_i)$ ;

$Z_i$  -  $(0,001 * \text{massa removida pela extração com NaOH (em g kg}^{-1}) * (1000 - (X_i + Y_i))$ .

### **2.3.1.1 Extração com pirofosfato de sódio (PYR) (Dahlgreen, 1994)**

A separação de Al e Fe amorfos ligados à matéria orgânica foi realizada utilizando-se 0,8 g de argila e 80 mL de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ , pH 10,0. As amostras foram agitadas em agitador orbital por 16 horas a 120 osc.  $\text{min}^{-1}$ .

### **2.3.1.2 Extração com oxalato de amônio (OA) (Schwertmann, 1973)**

Em ausência de luz, foram extraídos óxidos de Fe, Al e Si fracamente ordenados utilizando Oxalato de Amônio 0,2 mol  $\text{L}^{-1}$ , pH 3,0. Utilizaram-se 0,8 g de argila tratada previamente com Pirofosfato de Na, aos quais adicionaram-se 80 mL de OA, agitando-se a suspensão por 4 horas, a 120 osc.  $\text{min}^{-1}$ .

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

O resíduo da extração anterior foi submetido à extração com NaOH 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  para retirada dos aluminossilicatos amorfos. Cerca de 0,4 g de argila tratada com PYR e com OA foi umedecida com 2 mL de NaOH 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  em um béquer de teflon. Outro béquer de teflon, contendo 98 mL da mesma solução foi colocado em banho de areia a 200° C até atingir o ponto de fervura. A solução de NaOH fervente foi transferida para o béquer contendo a amostra, permanecendo por mais 2,5 minutos sob a mesma temperatura.

### **2.3.2 Difractometria de raios X (DRX) e difratometria diferencial de raios X (DDRX)**

Foram utilizadas aproximadamente 0,5 g de argila sem tratamento e parte dos resíduos das extrações sequenciais (PYR, OA e NaOH) para a caracterização mineralógica das amostras por DRX (método em pó).

Os difratogramas foram obtidos em difratômetro com goniômetro vertical, velocidade angular do goniômetro de 0,5 ° $2\theta$   $\text{min}^{-1}$ , com amplitude de 2 a 50 ° $2\theta$ , equipado com tubo de Cu e filtro de Ni. O tubo de raios X foi operado a 20 mA e 40 kV.

A DDRX foi obtida pela subtração do padrão de argila tratada com PYR pelo padrão da argila tratada com OA e também pela subtração do padrão de OA pelo padrão de NaOH (Campbell & Schwertmann, 1985; Dahlgreen, 1994; Schulze, 1994).

Para diferenciar os minerais 2:1 foram realizados tratamentos adicionais (Whittig & Allardice, 1986) em amostras de argila sem tratamento: saturação com Mg, saturação com Mg e solvatação com etileno glicol, saturação com K e secagem ao ar, saturação com K e secagem a 550°C em mufla. Após os tratamentos, as amostras foram montadas em lâminas de vidro utilizando-se a técnica do esfregaço para obtenção de amostras orientadas e analisadas por DRX, numa amplitude de 3 a 15 °2θ.

### **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

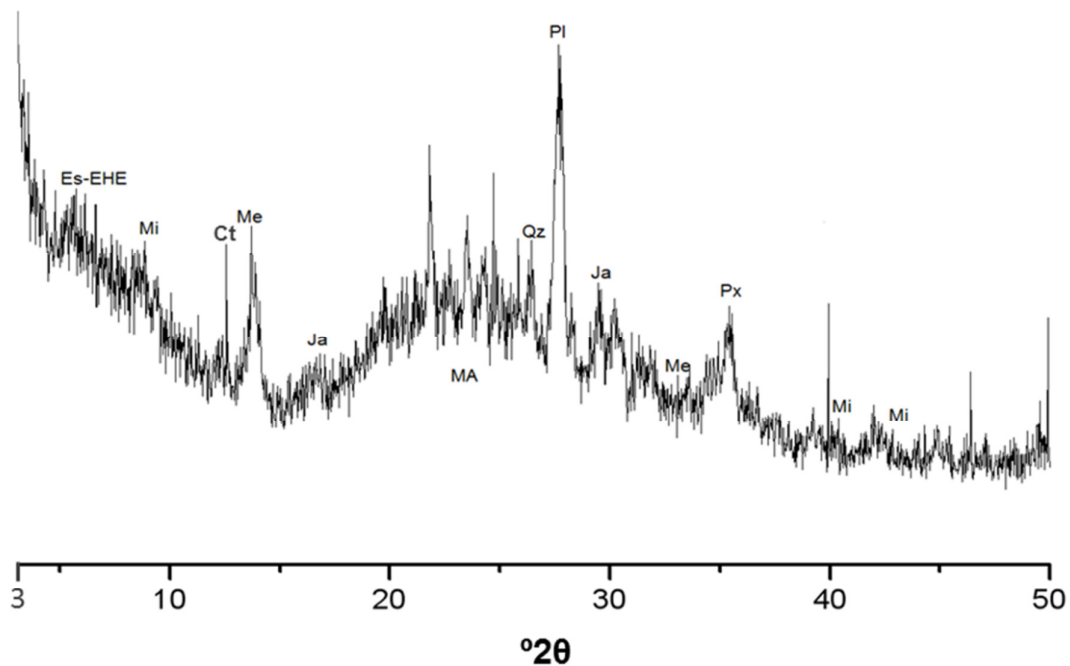
#### **3.1 PERFIL 1: SOLO NÃO ORNITOGÊNICO**

A localização do perfil 1, em fundo de lago de degelo, não favoreceu a permanência de material coloidal (menores teores de argila), o que determinou a ausência de estrutura (grãos simples) e a ausência de plasticidade e pegajosidade do horizonte (Quadro 2). Contudo, a posição mais baixa no terreno favoreceu a convergência de nutrientes das partes mais altas com a água de degelo (altos teores de P, Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>) (Quadro 3). Os teores de Na<sup>+</sup> foram os maiores dentre os perfis estudados, o que foi atribuído à ocorrência de sprays marinhos (Campbell & Claridge, 1987; Albuquerque Filho et al., 2004) e a lixiviação do elemento das partes mais altas (Navas et al., 2008).

Não foi verificada a existência de vegetação neste local (Quadro 1), possivelmente devido ao fluxo de água existente no verão e ao congelamento durante o inverno.

Mesmo que singela, em muitas ocasiões, a pedogênese ocorre em solos da Antártica Marítima e o que se encontra são altos teores de minerais amorfos, minerais primários pouco ou nada alterados e solos mais desenvolvidos sendo encontrados em associação à atividade de aves e outros animais que vivem nestes ambientes e fazem o transporte de nutrientes do mar para os solos por meio de suas fezes. A difração de raios X (DRX) em pó da fração argila do perfil 1 evidenciou a existência de mica, jarosita, caulinita, piroxênio, plagioclásio, metavariscita, quartzo e interstratificado esmectita

(ES) – esmectita hidróxi entrecamadas (EHE) (Figura 2). A elevação da linha de base e formação de reflexão com alta largura e baixa intensidade na região de 20 a 30 °2θ indicou altos teores de minerais de baixa cristalinidade (Simas et al., 2006), o que dificultou a identificação dos minerais cristalinos por efeito de diluição. Jeong & Yoon (2001) encontraram minerais micáceos em solos com alteração hidrotermal no oeste da Península Barton, Ilha Rei George. A baixa intensidade de intemperismo também preservou outros minerais primários facilmente intemperizáveis na fração argila, como piroxênio e plagioclásio, o que também foi observado por Simas et al. (2006) em solos da Baía do Almirantado, Antártica Marítima. Quanto à presença de jarosita, por tratar de mineral cuja formação associa-se a ambiente de oxidação, acredita-se que o mesmo tenha se originado de algum resíduo de pirita ( $FeS_2$ ) herdado do material de origem, cuja formação deveu-se a um período passado com maior predomínio de condições mais ácidas (Allen & Hajek, 1989).



**Figura 2.** Difratograma de raios X (radição  $CuK\alpha$ ) da fração argila do horizonte C1 do perfil 1, Península Fildes, Antártica Marítima. Me: metavariscita, Mi: mica, Ja: jarosita, Qz: quartzo, Px: piroxênio, Pl: plagioclásio, Es-EHE: interestratificado esmectita – esmectita hidróxi entrecamada, Ct: caulinita, MA: mineral amorfo (elevação da linha de base entre 20 a 30 °2θ).

Foram ainda encontrados picos característicos de interestratificado ES-EHE, com as seguintes variações da distância basal com os tratamentos recomendados por Whittig & Allardice (1986): 1,64 nm no tratamento com Mg e etilenoglicol e 1,45 nm com K e 1,26 nm com K aquecido a 500° C. A reflexão em 1,26 nm após tratamento com K e aquecimento a 500 °C indicou elevado grau de preenchimento com ilhas de hidróxi entrecamadas, o que preveniu sua destruição total e fechamento das camadas 2:1. Simas et al. (2006) encontraram situação semelhante em solos da Baía do Almirantado, associando o pequeno efeito das extrações químicas das ilhas de hidróxi com solução de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> à alta estabilidade desses compostos entrecamadas.

Minerais 2:1 HE podem ocorrer do intemperismo da clorita ou mais comumente, pela deposição de polímeros de Al-hidróxi nas entrecamadas dos minerais silicatados 2:1 expansíveis (esmectita) ou de expansividade limitada (vermiculita) em condições ácidas (Barnhisel & Bertsch 1989; Karathanasis & Wells, 1989; Nwadialo & Lietzke, 1989).

Wilson (1999) cita que a fonte de Al para formação dessas ilhas pode ser o ataque ácido a lâminas tetraedrais e octaedrais de minerais 2:1 e o intemperismo de minerais primários, como o plagioclásio. Como não se observou Al<sup>3+</sup> no horizonte C1 (Quadro 3) pode-se atribuir à formação das camadas de HE no mineral interestratificadas às condições pretéritas mais ácidas ou, mais provavelmente, ao transporte e deposição desse mineral no fundo do lago onde foi amostrado o perfil 1. O provável acúmulo de Si em solução por fluxos laterais no canal de degelo favoreceu à estabilidade e à manutenção de minerais 2:1 secundários na fração argila. Os maiores teores de Si nas extrações de minerais de baixa cristalinidade (extrações sequenciais com pirofosfato de Na (PYR), oxalato de amônio (OA) e NaOH) foram verificados para o horizonte C1 do perfil 1 (Quadro 4).

A reflexão de baixa intensidade em torno de 12 °2θ (reflexão basal 001) (Figura 2) pode ser atribuída à ocorrência de resíduos de caulinita na fração argila. O desaparecimento desse pico após aquecimento da amostra a 550° C sugere que não se trata de clorita (reflexão basal 002), a qual tende a resistir ao tratamento com K mais aquecimento a essa temperatura (Whittig & Allardice, 1986).

A remoção total de massa da fração argila, calculada após os tratamentos sequenciais com PYR, OA e NaOH, foi de 40,2%, indicando altos teores de minerais amorfos no perfil 1 (Quadro 5), o que é coerente com a baixa intensidade de fatores pedogenéticos nos solos da Antártica Marítima (Simas et al., 2006). A grande

ocorrência de minerais de baixa cristalinidade (cerca de 50% da fração argila – Quadro 5) contribuiu para compensar os reduzidos teores da fração argila (normalmente menor que  $200 \text{ g kg}^{-1}$  – Quadro 2) e, possivelmente, ampliar a capacidade adsortiva dos solos da Antártica. Amostras de horizontes Bw de Latossolos de diferentes regiões do Brasil foram submetidas a extrações sequenciais por Melo et al. (2002b) e os teores de minerais amorfos extraídos por OA e NaOH somaram apenas 3,65% (teor médio de quatro solos) da fração argila, o que evidencia a grande diferença pedogenéticas, por exemplo, das condições dos trópicos úmidos e da Antártica. Dentre os perfis estudados, a maior remoção de massa com OA foi no perfil 1 (26,4%), indicando a porção inferior da paisagem pode ter favorecido a formação de óxidos amorfos, dadas as condições de maior umidade neste local. Outros autores também observaram a relação positiva entre umidade e minerais amorfos extraídos com OA nos solos (Ghidin et al., 2006).



**Quadro 4.** Teores de óxidos obtidos pelas extrações sequenciais com pirofosfato de Na, oxalato de amônio e NaOH<sup>(1)</sup> na fração argila de solos da Península Fildes, Antártica Marítima

Horiz.	Prof. cm	PYR			OA					NaOH				
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
----- g kg <sup>-1</sup> -----														
<b>Perfil 1 – Criossolo Háptico Reductáguico</b>														
C1	0-15	4,8	7,4	2,6	20,8	25,9	16,1	37,5	nd	1,3	0,7	nd	21,3	nd
<b>Perfil 2 – Cambissolo Ornitogênico Háptico gélico</b>														
OH	10-0	33,4	55,4	3,3	12,3	31,6	2,3	45,2	nd	5,4	0,4	0,1	8,8	nd
A	0-10	24,6	34,5	2,1	13,1	31,1	2,9	41,8	nd	4,5	0,5	0,1	8,2	nd
Bi	10-20	29,4	64,2	5,6	17,3	46,7	2,1	62,2	nd	8,2	0,3	0,1	7,7	nd
<b>Perfil 3 – Criossolo Ornitogênico Hístico fosfatizado</b>														
A1	0-10	26,9	41,0	2,1	11,3	29,2	3,4	46,7	nd	3,3	1,2	0,4	12,7	2,3
A2	10-30	32,6	58,5	3,0	15,0	40,0	3,8	50,9	nd	4,0	1,2	0,2	12,5	1,7
C1	30-40	23,9	58,9	5,7	17,1	51,9	2,4	56,6	nd	7,1	3,6	0,1	4,6	17,1
<b>Perfil 4 – Criossolo Ornitogênico Mólico fosfatizado</b>														
A	0-10	8,0	10,9	2,2	12,1	32,2	5,2	59,4	nd	2,3	4,5	0,1	6,4	20,7
Bp	10-30	7,2	8,9	2,1	14,2	31,5	5,1	70,2	0,2	2,8	5,2	0,0	3,3	20,1
Bp2	30-60	14,7	16,1	2,3	18,3	29,6	5,4	68,1	0,1	3,4	5,9	0,0	4,3	25,1

<sup>(1)</sup> nd: abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado (ICP-OES).

**Quadro 5.** Remoção de massa da fração argila de solos da Península Fildes, Antártica Marítima, pelas extrações sequenciais com pirofosfato de Na (PYR), Oxalato de Amônio (OA) e NaOH

Horiz.	Prof.	PYR	OA	NaOH	Total	PYR+OA
----- % -----						
<b>Perfil 1 – Criossolo Háptico Reductáguico</b>						
C1	0-15	2,3	26,4	11,5	40,2	28,8
<b>Perfil 2 – Cambissolo Ornitogênico Háptico gélico</b>						
OH	10-0	42,7	11,6	6,4	60,7	54,3
A	0-10	43,2	11,6	6,9	61,7	54,8
Bi	10-20	39,0	14,5	4,8	58,4	53,6
<b>Perfil 3 – Criossolo Ornitogênico Hístico fosfatizado</b>						
A1	0-10	44,8	11,9	10,5	67,3	56,7
A2	10-30	50,9	14,8	4,9	70,5	65,6
C1	30-40	37,8	15,1	10,1	63,0	52,9
<b>Perfil 4 – Criossolo Ornitogênico Mólico fosfatizado</b>						
A	0-10	7,3	14,7	11,7	33,7	22,0
Bp	10-30	6,2	14,7	16,7	37,6	20,9
Bp2	30-60	12,8	15,0	16,0	43,8	27,8

Ao contrário do observado para os demais perfis, a extração de massa da fração argila com PYR no perfil 1 foi de apenas 2,3%. Essa diferença relaciona-se à ausência de vegetação e colonização de aves nesse perfil (Quadro 1), o que não favoreceu a formação de óxidos ligados à matéria orgânica.

A interpretação dos difratogramas diferenciais de raios X (DDRX), obtidos pela subtração dos padrões tratados com PYR menos OA, permitiu identificar alofana e imogolita em picos variando de 0,22 a 1,2 nm (Dahlgren, 1994), já que a extração com OA promoveu a completa dissolução destes minerais pouco cristalinos. Mesmo na fração argila sem tratamento (Figura 2) foi possível observar grande elevação na linha de base no difratograma entre 20 e 30 °2θ, efeito característico de minerais amorfos.

Wada (1978) considera imogolita e alofana dois minerais bastante comuns em solos derivados de cinza vulcânica, os quais se formam em um amplo alcance de condições climáticas. O rápido resfriamento do magma, durante a formação das rochas ígneas que compõem o ambiente antártico foi provavelmente o responsável pela formação destes minerais com baixo grau de cristalinidade nos solos. As condições de reduzido intemperismo seriam, ainda, as responsáveis pela preservação destes minerais nos solos Antárticos.

García-Rodeja et al. (2004) citaram que alofanos e imogolitas são formados em pH acima de 4,9 (pH em água – Quadro 3), sendo que em condições mais ácidas ocorre o chamado efeito anti-alofânico, onde o Al disponível forma complexos com a matéria orgânica.

A relação  $Al_2O_3/SiO_2$  da extração com OA (Quadro 4) para o perfil 1 foi a menor dentre os perfis estudados (1,3), o que indica maiores teores de Si nas alofanas deste local (Dahlgreen, 1994), possivelmente favorecida pelo aporte de Si das partes mais altas da paisagem. Segundo este autor, a imogolita apresenta morfologia tubular e alta relação entre esses constituintes (2:1), enquanto alofanas ricas em Al também apresentam relação de 2:1, porém morfologia anelar ou esférica com diâmetro aproximado de 3,5-5,0 nm (Wada 1989). As alofanas ricas em Si apresentam menor relação Al/Si (1:1). Simas et al. (2006) encontraram valores de relação molar Al/Si extraídos com OA em solos da Antártica variando de 0,9 a 6,0.

### 3.2 PERFIL 2 – INFLUÊNCIA ORNITOGÊNICA DE SKUAS (*Catharacta* sp.)

Enquanto no perfil 1 verificou-se apenas a existência de horizonte C, no perfil 2 já haviam horizontes OH, A e Bi (Quadro 2), demonstrando maior desenvolvimento pedogenético deste solo em relação ao primeiro. Outras evidências do maior desenvolvimento foram a presença de líquens e musgos neste local (Quadro 1), com maior teor de carbono orgânico (Quadro 3) e de fração argila, além do desenvolvimento de estruturas grumosas e blocos angulares (Quadro 2). Possivelmente, os resíduos produzidos pela colonização das Skuas foi preponderante para acelerar os processos pedogenéticos do perfil 2.

Este perfil apresentou os maiores teores de  $Al^{3+}$ , que atingiram  $8,1 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  no horizonte OH. Em relação ao pH (Quadro 3), os valores foram menores que no perfil 1, possivelmente devido à influência ornitogênica que favoreceu a acidificação do solo (Simas et al., 2007). Altos valores de CTC pH 7,0 foram encontrados neste perfil, sobretudo devido a maior contribuição da acidez potencial não trocável e trocável ( $H + Al^{3+}$ ) advinda de minerais amorfos (Motta & Melo, 2009). Segundo estes autores, os aluminossilicatos amorfos, como a imogolita e alofana, podem contribuir para a manutenção da acidez de um solo mediante a liberação de Al da sua estrutura com baixo grau de cristalinidade e de H, provindo das hidroxilas de superfície dos grupos aluminol (-AlOH) e silanol (-SiOH).

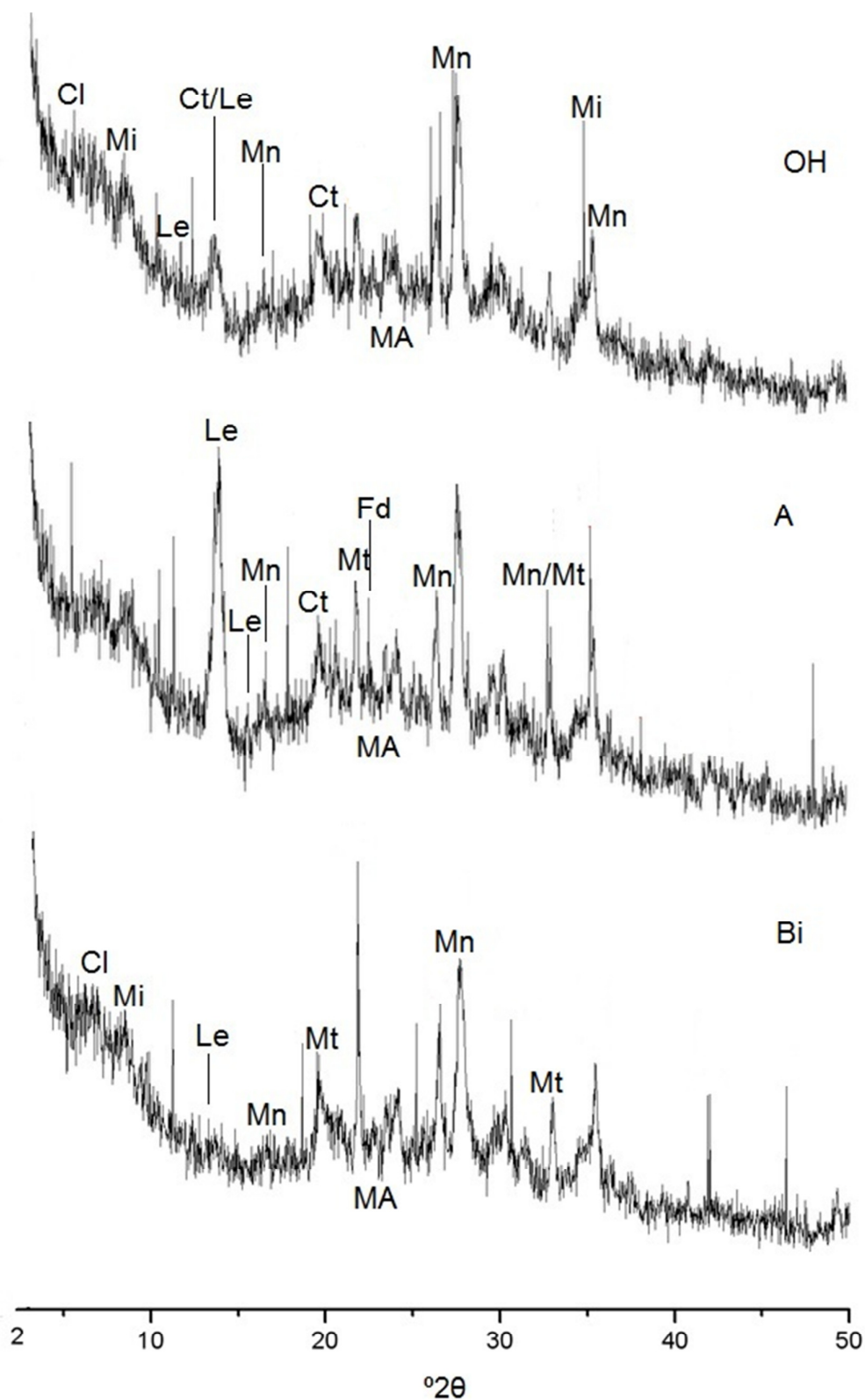
Com relação ao P disponível (Quadro 3) foram encontrados os teores mais baixos dentre os perfis, o que se atribuiu ao menor volume de excretas liberado pelas Skuas em relação aos pinguins (Perfis 3 e 4) e por ser localizado em topo de pequeno morro, o que impossibilita o aporte de P via lixiviação, como possivelmente verificado no perfil 1.

A DRX da fração argila revelou a presença de mica, caulinita, leucofosfita e miniulita no horizonte OH; Es-ilita, feldspato-K, caulinita, metavariscita, leucofosfita e miniulita no horizonte A

e; leucofosfita, miniulita, metavariscita e mica como principais minerais do horizonte Bi (Figura 3). Nos horizontes OH e Bi, os resíduos de clorita observados nos difratogramas da fração argila sem tratamentos foram confirmados nos tratamentos específicos para identificação de minerais 2:1 (Whittig & Allardice, 1986). Possivelmente, trata-se de uma clorita diagenética, herdada do material de origem não alterado (Jeong & Yoon, 2001). Vennum & Nejedly (1990) descreveram que a mica e a clorita encontradas em amostras de solo do oeste da Antártica eram derivadas da desintegração física do material de origem, com a redução de tamanho de minerais de maior porte, o que reforça a ideia do perfil 1 se tratar de um solo menos desenvolvido.

Foram observados resíduos de caulinita, principalmente no horizonte mais superficial do perfil 2 (Figura 3), o que indica que a diagênese de caulinita nessas condições foi favorecida pelo fluxo preferencial de remoção de Si do horizonte OH (perfil em topo de morro).

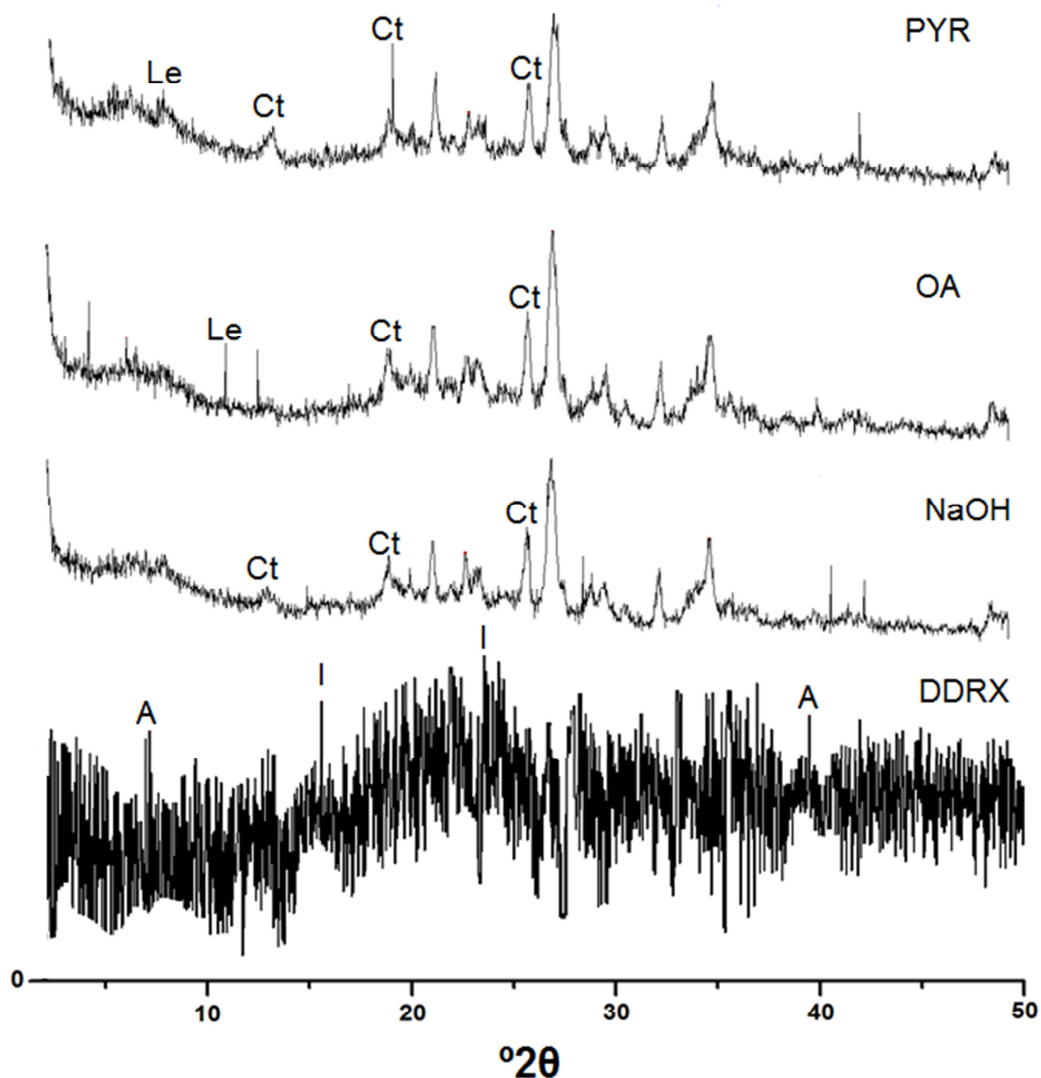
Wilson & Bain (1976) encontraram leucofosfita em perfil da Ilha Elephant, Antártica Marítima, e associaram a formação deste mineral com a interação do guano (dejetos de aves) com os minerais silicatados, provavelmente cloríticos ou micáceos. Ainda que a influência ornitogênica promovida pelas skuas não tenha sido tão expressiva quanto a promovida por pinguins, observaram-se reflexões de minerais fosfatados por DRX no perfil 2, principalmente no horizonte superficial (Figura 3).



**Figura 3.** Difratogramas de Raios X (Radiação Cu-K $\alpha$ ) da fração argila dos horizontes OH, A e Bi do Perfil 2, Península Fildes, Antártica Marítima. Cl: clorita, Fd: feldspato-K, Mi: mica, Mn: miniulita, Mt: metavariscita; Le: leucofosfita, Ct: caulinita, MA: mineral amorfo (elevação da linha de base entre 20 e 30  $^{\circ}2\theta$ ).

No perfil 2 a extração com PYR foi a mais expressiva, com remoção de 43,2% de massa da fração argila do horizonte A (Quadro 5), o que pode ser relacionado ao maior teor de carbono orgânico total (COT) encontrado neste horizonte (Quadro 3). A presença de matéria orgânica humificada e dissolvida, com elevada área superficial específica e sítios de adsorção, favorece a formação de complexos metal-MO envolvendo Fe e Al (García-Rodeja et al., 2004).

As elevadas relações  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (extração com OA) sugerem a ocorrência de alofanas/imogolitas com valores inclusive superiores (relação Al/Si de 8,2 para o horizonte Bi – Quadro 4) aos descritos por Dahlgreen (1994) e Simas et al. (2006). Relações  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  superiores a 2,0 são indicativas da ocorrência preferencial de imogolitas sobre alofanas (Dahlgreen, 1994). Esse comportamento é verificado na Figura 4 (DDRX), com picos mais intensos na região de ocorrência da imogolita (0,56 e 0,33 nm). Dessa forma, os maiores teores de  $\text{Al}^{3+}$  trocável no perfil 2 (Quadro 3) podem ser atribuídos ao maior tamponamento do elemento pela Al-imogolita, conforme destacado por outros autores (Shoji & Ono, 1978; Motta & Melo, 2009).



**Figura 4.** Difratomogramas de raios X (Radiação  $\text{CuK}\alpha$ ) da fração argila após os tratamentos sequenciais (pirofosfato de Na – PYR, oxalato de amônio – OA e hidróxido de sódio – NaOH) e a ocorrência de minerais amorfos no padrão de difração diferencial de raios X (DDR) (padrão de OA menos o padrão de NaOH) da fração argila do horizonte OH do perfil 2 da Península Fildes, Antártica Marítima. A: alofana, I: imogolita, Ct: caulinita, Le: leucofosfita.

### 3.3 PERFIL 3 – INFLUÊNCIA ORNITOGÊNICA DIRETA DE COLÔNIA DE PINGUINS (*Pygoscelis* sp.)

A acidificação promovida pelo guano reduziu os valores de pH neste perfil, principalmente no horizonte A (Quadro 3). A atividade ornitogênica também favoreceu a formação de estruturas nos horizontes superficiais (Quadro 2). A ausência de estrutura no horizonte C (grãos simples) é coerente com o grau incipiente de desenvolvimento desse horizonte. O maior desenvolvimento do

perfil e os elevados teores de P são positivos ao crescimento de vegetação (Simas et al., 2007), podendo-se citar as algas talosas que foram encontradas em abundância no local. Segundo Schaefer et al. (2004), a colonização de áreas adjacentes às pinguineiras na Antártica (locais de deposição de guano) se inicia com algas verdes e cianobactérias. Os teores de argila encontrados foram muito próximos aos do perfil 2, o que denota grau intermediário de desenvolvimento de ambos os solos na comparação entre os quatro perfis (Quadro 2).

Foram encontrados mica, feldspato, plagioclásio, ilita, jarosita, leucofosfita e miniulita na DRX da fração argila dos horizontes A1 e A2 (Figura 5). No horizonte C1 foram encontrados clorita, piroxênio, feldspato-K, miniulita, leucofosfita e mica na fração argila.

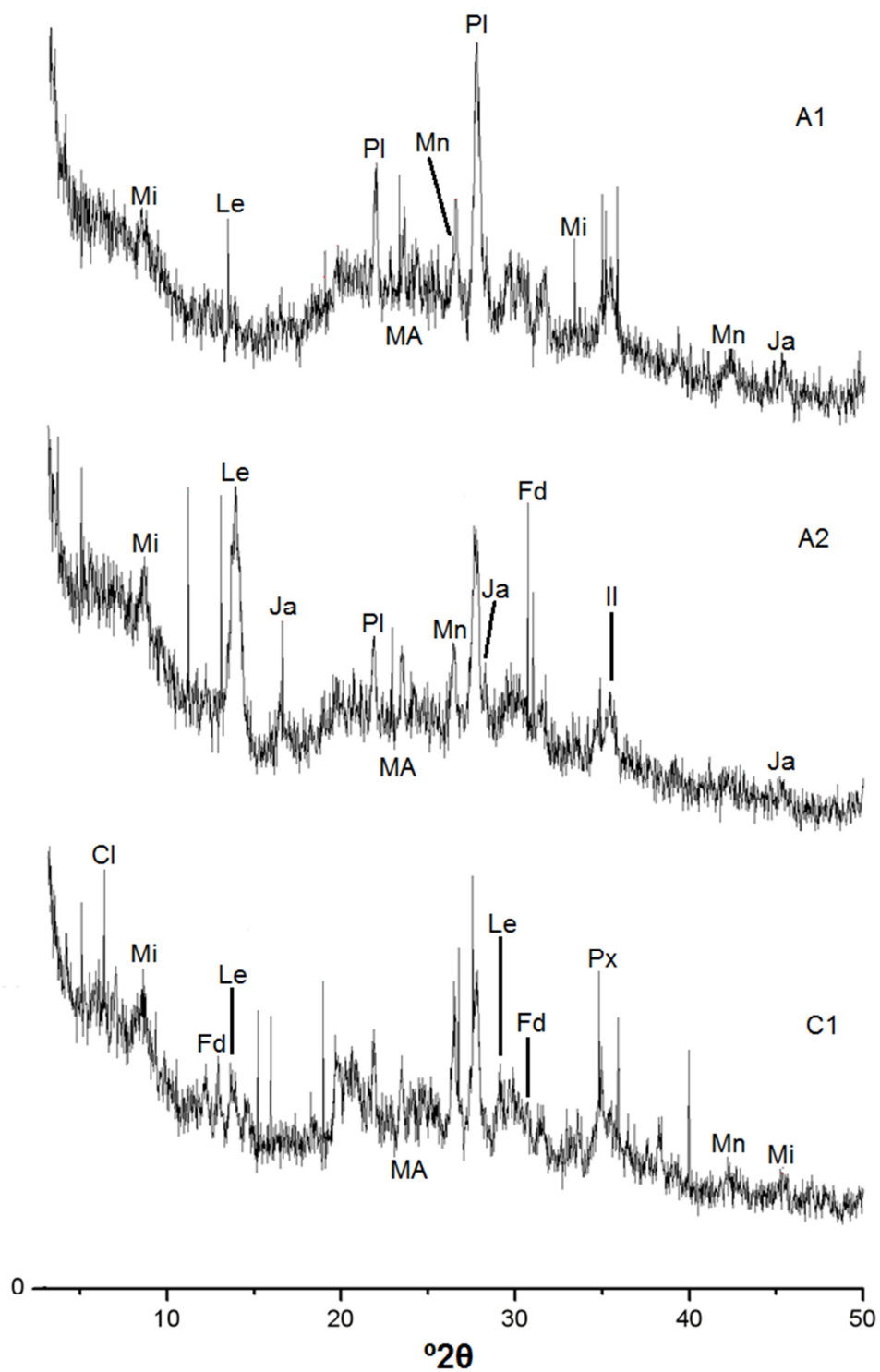
No caso da jarosita, justifica-se a sua presença dada a condição mais ácida deste perfil (Allen & Hajek, 1989). Segundo Simas et al. (2006) a oxidação de pirita pode resultar em sulfato ácido, com precipitação de jarosita ou natrojarosita.

Os tratamentos com K, Mg, etilenoglicol e aquecimento não evidenciaram nenhum mineral 2:1 na faixa de 1,4 nm no horizonte A1 e A2. Apenas no horizonte C1 observou-se discreta reflexão de clorita (Figura 5). A maior interação da fração mineral com o guano produzido pelos pinguins na superfície do perfil 3 provavelmente promoveu a descloritização desse mineral 2:1, uma vez que a estabilidade da clorita é considerada baixa em solos muito ácidos (Quadro 3) (Allen & Hajek, 1989).

Assim como no perfil 2, a maior remoção de Al foi realizada pelo PYR e não pelo OA, devido a forte interação desse cátion com a matéria orgânica (Acevedo-Sandoval et al., 2008). Segundo Dahlgren et al. (1993) e Broquen et al. (2005) a diminuição da atividade do  $Al^{3+}$  pela complexação com o húmus leva à inibição da formação de alofana e imogolita, o que justificaria as menores remoções de massa da fração argila pelo tratamento com OA no perfil 3 em relação ao perfil 1 (Quadro 5). A maior elevação da linha de base (20 a 30 °2θ) e a maior dificuldade de identificação dos minerais cristalinos do horizonte C1 do perfil 1 por DRX (Figura 2) em relação aos demais perfis (Figuras 3, 5 e 6) é outra evidência da maior ocorrência de alofanas e imogolitas no primeiro perfil.

A DDRX deste perfil evidenciou alofana e imogolita no horizonte A1 e A2 (variando de 0,225 a 1,2 nm no caso da alofana e em 1,6 nm para a imogolita) e apenas imogolita para C1 (0,33 nm).





**Figura 5.** Difratoigramas de Raios X (Radiação Cu-K $\alpha$ ) da fração argila dos horizontes A1, A2 e C do Perfil 3, Península Fildes, Antártica Marítima. Cl: clorita, Fd: feldspato, Pl: plagioclásio, Px: piroxênio, Mi: mica, Il: ilita, Mn: miniulita, Le: leucofosfita, Ja: jarosita, MA: mineral amorfo (elevação da linha de base entre 20 a 30  $^{\circ}2\theta$ ).

Quanto às relações  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  na extração com OA, os valores foram aumentando conforme a profundidade (3,3; 4,0; 7,1 para A1, A2 e C1, respectivamente), devido ao aumento dos teores de Al nesta mesma direção (Quadro 4). Os maiores valores para essa relação foi consistente com a identificação apenas de imogolita no horizonte C1 por DDRX.

### 3.4 PERFIL 4 – INFLUÊNCIA ORNITOGÊNICA INDIRETA POR COLÔNIA DE PINGUINS (*Pygoscelis* sp.)

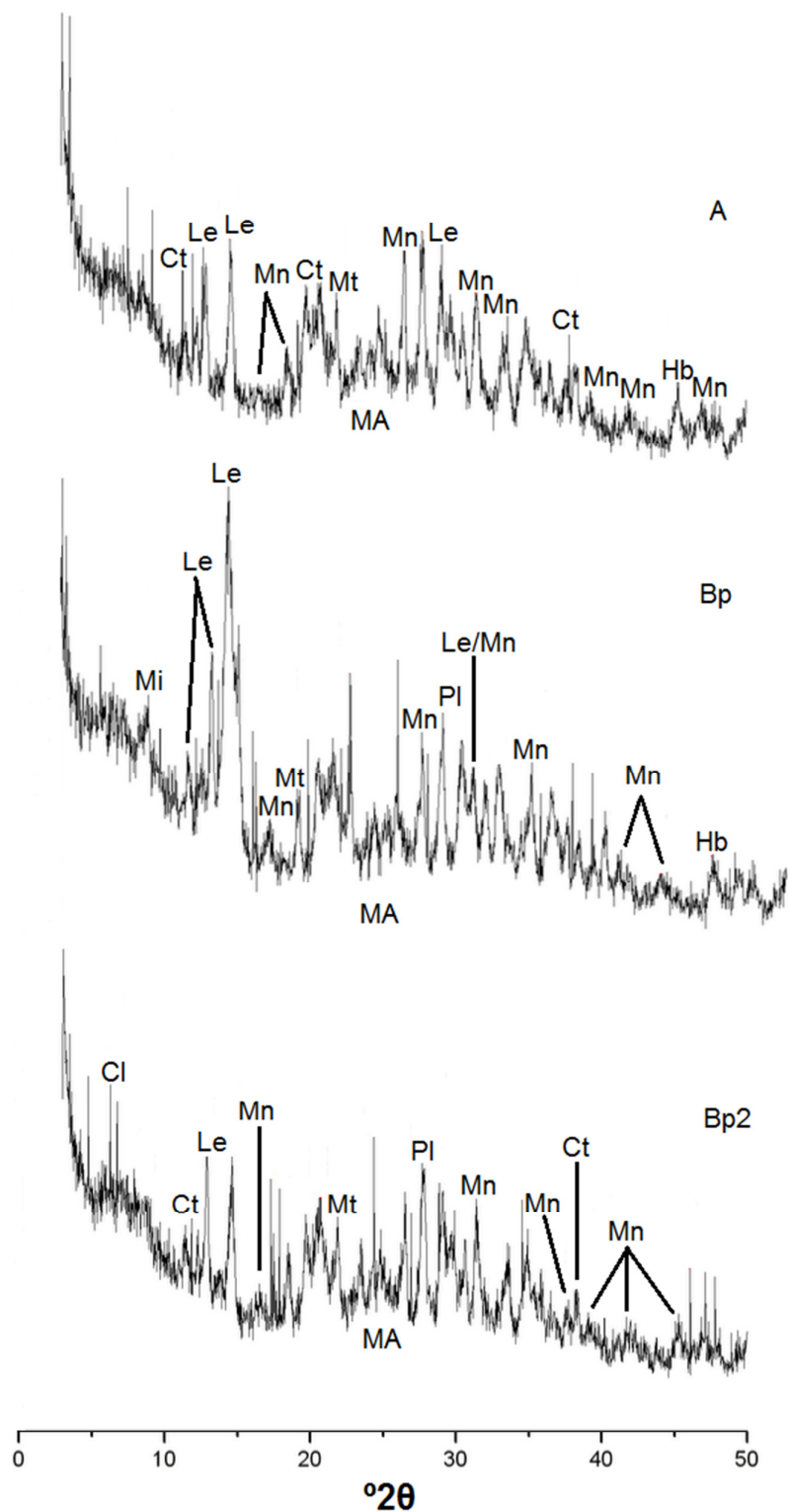
No perfil 4 encontrou-se permafrost na subsuperfície, motivo pelo qual o mesmo foi descrito apenas até 70 cm de profundidade. Os maiores teores de P disponível,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  trocáveis foram encontrados nos horizontes A e Bp deste perfil (Quadro 3), o que deveu-se, possivelmente, ao fato de localizar-se em uma região colonizada anteriormente por pinguins ou mesmo uma região por onde esses animais costumavam transitar. Além da maior profundidade, os maiores teores de argila no perfil 4 leva a sugerir que este seja o mais desenvolvido dentre os perfis estudados.

No perfil 4 foram encontrados hidrobiotita, leucofosfita, miniulita, metavariscita e caulinita no horizonte A. A presença de hidrobiotita indica o aumento da hidratação da mica, sendo um indicativo do início do intemperismo deste mineral (Campbell & Claridge, 1987). Já no Bp, encontrou-se mica, plagioclásio, hidrobiotita, metavariscita, miniulita e leucofosfita. Ainda, no horizonte Bp2, a DRX demonstrou a presença de caulinita, plagioclásio, metavariscita, leucofosfita, miniulita, caulinita e clorita (Figura 6). As DRXs dos tratamentos para minerais 2:1 revelaram resíduo de clorita em todos os horizontes. A grande quantidade de picos característicos de minerais fosfatizados, como leucofosfita, metavariscita e miniulita foram condizentes com os valores de P disponível (Quadro 3), P extraído por OA e por NaOH (Quadro 4). A influência ornitogênica leva à acidificação do solo, lixiviação de bases trocáveis, transformação de minerais primários e liberação de formas amorfas e solúveis de Fe, Al e K. Essas fases reagem com o P ornitogênico, caracterizando o processo de fosfatização (Simas et al., 2006; Simas et al., 2007): Leucofosfita ( $\text{K}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Miniulita ( $\text{KAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH}, \text{F}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e metavariscita ( $\text{Al}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

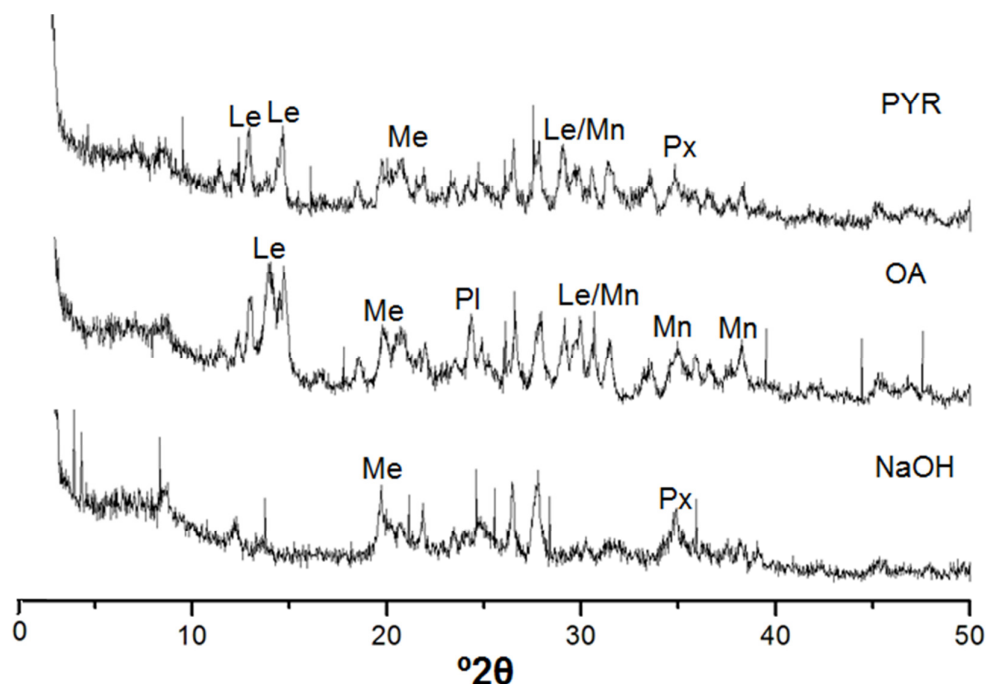
Como observado para os demais perfis, o tratamento com OA, além de dissolver alofanas e imogolitas, foi eficiente na extração de minerais amorfos ricos em P. Os teores de  $\text{P}_2\text{O}_5$  – OA do horizonte Bp do perfil 4 foi de  $70,2 \text{ g kg}^{-1}$  (Quadro 4). Já a extração com NaOH promoveu a remoção de minerais cristalinos de P. Os teores de  $\text{P}_2\text{O}_5$  – NaOH para o perfil 4 foram superiores a  $20 \text{ g kg}^{-1}$  (Quadro 4) e nas DRX dos tratamentos sequenciais os picos de leucofosfita e miniulita

foram removidos após a extração com NaOH (Figura 7). O mesmo comportamento foi observado por Simas et al. (2006) na fração argila de solos da ilha do Rei George na Antártica Marítima.

A DDRX revelou a ocorrência indiscriminada de imogolitas e alofanas nos três horizontes, o que foi coerente com a proximidade dos valores para a relação  $Al_2O_3/SiO_2$  (extração com OA) do perfil 4 (Quadro 4).



**Figura 6.** Difratomogramas de Raios X (Radiação Cu-K $\alpha$ ) da fração argila dos horizontes A, Bp e Bp2 do Perfil 4, Península Fildes, Antártica Marítima. Cl: clorita, Ct: caulinita; Pl: plagioclásio, Mi: mica, Mn: miniulita, Mt: metavariscita; Le: leucofosfita, Hb: hidrobiotita; MA: mineral amorfo (elevação da linha de base entre 20 a 30  $^{\circ}2\theta$ )



**Figura 7.** Difratogramas de raios X (Radiação  $\text{CuK}\alpha$ ) dos tratamentos sequenciais (pirofosfato de Na – PYR, oxalato de amônio – OA e hidróxido de sódio – NaOH) da fração argila do horizonte Bp do perfil 4 da Península Fildes, Antártica Marítima, mostrando a remoção de leucofosfita e miniulita após o tratamento com NaOH. Le: leucofosfita, Mn: miniulita, Me: metavariscita; Pl: plagioclásio; Px: piroxênio.

#### 4 CONCLUSÕES

A baixa intensidade de intemperismo químico dos solos ficou registrada no desenvolvimento incipiente do perfil, pouca espessura dos horizontes pedogenéticos, baixo grau de desenvolvimento das estruturas, reduzido teor de argila e predomínio de minerais facilmente intemperizáveis nessa fração coloidal, como piroxênio, plagioclásio, feldspato e mica.

A atividade ornitogênica (skuas e pinguins) foi fundamental para acelerar a gênese dos solos: formação de argila e de minerais amorfos e intenso processo de fosfatização (leucofosfita, metavariscita e miniulita). A lixiviação dos constituintes do guano leva à acidificação do solo, lixiviação de bases trocáveis, transformação de minerais primários e liberação de formas amorfas e solúveis de Fe, Al e K. Essas fases reagem com o P ornitogênico, caracterizando o processo de fosfatização.

O maior destaque dos solos da Antártica em relação a outros do planeta foi a expressiva ocorrência de minerais amorfos associados à matéria orgânica (complexos metal-matéria orgânica) e ricos em óxidos Al e Si (alofanas e imogolitas) e Fe. Os teores desses minerais (considerando

apenas as extrações com pirofosfato de Na e oxalato de amônio) variaram de 20,9 a 65,6 %, ou seja, em alguns horizontes, mais da metade da fração argila foi constituída de minerais amorfos. A exclusão da extração com NaOH fervente na quantificação de minerais amorfos foi devida a remoção, além de minerais aluminossilicatos de baixa cristalinidade, de minerais cristalinos de P. Os elevados teores de minerais amorfos podem compensar os baixos teores de argila dos solos e aumentar a retenção de poluentes iônicos, eventualmente incluídos na Antártica por atividades de turismo e de pesquisa.

A caracterização dos minerais amorfos por extração química (oxalato de amônio) e pela difração diferencial de raios X permitiu observar a ocorrência de alofana rica em Si (relação  $Al_2O_3/SiO_2$  igual a 1,3) e alofana e imogolita rica em Al (valor máximo para relação  $Al_2O_3/SiO_2$  de 8,2). Valores dessas relações superiores a 2,0 são indicativas da ocorrência preferencial de imogolitas sobre alofanas.

## 5 LITERATURA CITADA

ACEVEDO-SANDOVAL, O.; PRIETO-GARCIA, F. & GORDILLO-MARTÍNEZ, A. Identificar las fracciones de aluminio en un Andosol del estado de Hidalgo, México. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 21, 3-4: 125-132, 2008.

ALBUQUERQUE FILHO, M.R.; SCHAEFER, C.E.G.R.; SIMAS, F.N.B.; COSTA, L.M.; DIAS, J.R.; PEREIRA, V.V. & COELHO, L.M. Características físicas e químicas de solos sobre rochas vulcânicas na Península Keller, Antártica Marítima. In: SCHAEFER, C.E.G.R.; FRANCELINO, M.R.; SIMAS, F.N.B. & ALBUQUERQUE FILHO, M.R. *Ecosistemas costeiros e monitoramento ambiental da Antártica Marítima – Baía do Almirantado, Ilha Rei George*. Viçosa, NEPUT, 2004. p. 27-34.

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

ALLEN, S.E.; GRIMSHAW, H.M. & HOLDGATE, M.W. Factors affecting the availability of plant nutrients on an Antarctic Island. *Journal of Ecology*, 55, 2: 381-396, 1967.

BARNHISEL, R.I. & BERTSCH, P.M. Chlorites and hydroxyl-interlayered Vermiculite and Smectite. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. *Minerals in Soil Environments*. 2.ed. Soil Science Society of America, Madison, 1989. p. 729-788.

BEYER, L. & BÖLTER, M. Chemical and biological properties, formation, occurrence and classification of Spodic Cryosols in a terrestrial ecosystem of East Antarctica (Wilkes Land). *Catena*, 39: 95-119, 2000.

BEYER, L., BOCKHEIM, J.G.; CAMPBELL, I.B. & CLARIDGE, G.G.C. Genesis, properties and sensitivity of Antarctic Gelisols. *Antarctic Science*, 11, 4: 387-398, 1999.

BOKHORST, S.; HUISKES, A.; CONVEY, P. & AERTS, R. External nutrient inputs into terrestrial ecosystems of the Falkland Islands and the Maritime Antarctic region. *Polar Biology*, 30: 1315-1321, 2007.

BROADY, P.A. Diversity, distribution and dispersal of Antarctic terrestrial algae. *Biodiversity and Conservation*, 5: 1307-1335, 1996.

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.

CAMPBELL, I.B. & CLARIDGE, G.G.C. Antarctica: Soils, Weathering Processes and Environment. *Developments in Soil Science*, 16, 1987. 368 p.

CANNONE, N.; WAGNER, D.; HUBBERTEN, H.W. & GUGLIELMIN, M. Biotic and abiotic factors influencing soil properties across a latitudinal gradient in Victoria Land, Antarctica. *Geoderma*, 144: 50-65, 2008.

DAHLGREN, R.A. Quantification of allophane and imogolite. In: AMONETTE, J.E. & ZELAZNY, L.W. *Quantitative Methods in Soil Mineralogy*. Wisconsin, Soil Science Society of America, 1994. p. 430-448.

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, Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, 1993. p. 101-144.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. *Manual de métodos de análises de solo*. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

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. *Methods of Soil Analysis, Part 1: Physical and Mineralogical Methods*. Wisconsin, Soil Science Society of America, 1986. p. 383-412.

GHIDIN, A.A.; MELO, V.F.; LIMA, V.C. & LIMA, J.M.J.C. Topossequências de Latossolos originados de rochas basálticas no Paraná. I – Mineralogia da fração argila. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 30: 293-306, 2006.

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, 1998.

JACKSON, M.L.; LIM, C.H. & ZELAZNY, L.W. Oxides, hydroxides, and aluminosilicates. In: KLUTE, A. *Methods of Soil Analysis. Part 1: Physical and Mineralogical Methods*. Wisconsin, Soil Science Society of America, 1986. p. 101-150.

JEONG, G.Y. & YOON, H.I. The origin of clay minerals in soils of King George Island, South Shetland Islands, West Antarctica, and its implications for the clay-mineral compositions of marine sediments. *Journal of Sedimentary Research*, 71, 5: 833-842, 2001.

JEONG, G.Y.; YOON, H.I. & LEE, S.Y. Chemistry and microstructures of clay particles in smectite-rich shelf sediments, South Shetland Islands, Antarctica. *Marine Geology*, 209: 19-30, 2004.

KARATHANASIS, A.D. & WELLS, K.L. A comparison of mineral weathering trends between two management systems on a catena of loess-derived soils. *Soil Science Society American Journal*, 53: 582-588, 1989.

LEE, Y.I.; LIM, H.S. & YOON, H.I. Geochemistry of soils of King George Island, South Shetland Islands, West Antarctica: Implications for pedogenesis in cold polar regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 21: 4319-4333, 2004.

MALANDRINO, M.; ABOLLINO, O.; BUOSO, S.; CASALINO, C.E.; GASPARON, M.; GIACOMINO, A.; GIOIA, C.L. & MENTASTI, E. Geochemical characterization of Antarctic soils and lacustrine sediments from Terra Nova Bay. *Microchemical Journal*, 92: 21-31, 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, 1: 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, 13-14: 2203-2225, 2002b.

MICHEL, R.F.M.; SCHAEFER, C.E.G.R.; DIAS, L.E.; SIMAS, F.N.B. S.; BENITES, V.M. & MENDONÇA, E.S.; Ornithogenic Gelisols (Cryosols) from Maritime Antarctica: Pedogenesis, Vegetation, and Carbon Studies. *Soil Science Society of America Journal*, 70: 1370–1376, 2006.

MOTTA, A.C.V. & MELO, V.F. Química dos solos ácidos. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F. *Química e Mineralogia do Solo. Parte II – Aplicações*. Viçosa, SBCS, 2009. p. 313-380.

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.

NWADIALO, B.E. & LIETZKE, D.A. Mineralogy and weathering of soils in the Tennessee Copper Basin. *Soil Science*, 147, 3: 162-173, 1989.

PEREIRA, A.B.; SPIELMANN, A.A.; MARTINS, M.F.N. & FRANCELINO, M.R. Plant communities from ice-free areas of Keller Peninsula, King George Island, Antarctica. *Oecologia Brasiliensis*, 11, 1: 14-22, 2007.

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*. 5.ed. Viçosa, SBCS, 2005. 100p.

SCHAEFER, C.E.G.R.; SIMAS, F.N.B.; ALBUQUERQUE FILHO, M.R.; MICHEL, R.F.M.; VIANA, J.H.M. & TATUR, A. Fosfatização: processo de formação de solos na Baía do Almirantado e implicações ambientais. In: SCHAEFER, C.E.G.R.; FRANCELINO, M.R.; SIMAS, F.N.B. & ALBUQUERQUE FILHO, M.R. *Ecossistemas costeiros e monitoramento ambiental da Antártica Marítima – Baía do Almirantado, Ilha Rei George*. Viçosa, NEPUT, 2004, p. 45-58.

SCHAEFER, C.E.G.R.; SIMAS, F.N.B.; GILKES, R.J.; MATHISON, C.; COSTA, L.M. & ALBUQUERQUE, M.A. Micromorphology and microchemistry of selected Cryosols from maritime Antarctica. *Geoderma*, 144: 104-115, 2008.

SCHULZE, D.G. X-ray diffraction analysis of soil minerals. In: AMONETTE, J.E. & ZELAZNY, L.W. Quantitative Methods in Soil Mineralogy. Wisconsin, 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. & ONO, T. Physical and chemical properties and clay mineralogy of Andosols from Kitakami, Japan. Soil Science, 126: 297-312, 1978.

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.

SIMAS, F.N.B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; MELO, V.F.; GUERRA, M.B.B.; SAUNDERS, M. & GILKES, R. Clay-sized minerals in permafrost-affected soils (Cryosols) from King George Island, Antarctica. Clays and Clay Minerals, 54, 6: 721-736, 2006.

UGOLINI, F.C. & BOCKHEIM, J.G. Antarctic soils and soil formation in a changing environment: A review. Geoderma, 144: 1-8, 2008.

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.

WADA, K. Allophane and Imogolite. In: SUDO, T. & SHIMODA, S. Clays and Clay Minerals of Japan – Developments in Sedimentology, 26: 147-187, 1978.

WADA, K. Allophane and Imogolite. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. Minerals in Soil Environments, 2.ed. Soil Science Society of America, Madison, 1989. p. 1051-1087.

WHITTIG, L.D. & ALLARDICE, W.R. X-Ray diffraction techniques. In: KLUTE, A. Methods of Soil Analysis. Part 1: Physical and Mineralogical Methods. Wisconsin, Soil Science Society of America, 1986. p. 331-362.

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

WILSON, M.J. & BAIN, D.C. Occurrence of leucophosphite in a soil from Elephant Island, British Antarctic Territory. *American Mineralogist*, 61: 1027-1028, 1976.

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, 13: 1467-1476, 1988.

### **CAPÍTULO 3 – ADSORÇÃO DE CHUMBO PELA FRAÇÃO ARGILA DE SOLOS DA PENÍNSULA FILDES, ILHA REI GEORGE, ANTÁRTICA MARÍTIMA**

#### **RESUMO**

Ainda que seja considerado o continente mais isolado, a Antártica não se encontra livre de poluição, principalmente por atividades de turismo e de pesquisa. O objetivo deste trabalho foi estimar a capacidade máxima de adsorção de Pb da fração argila de dois perfis de solos da Península Fildes, Ilha Rei George, Antártica Marítima, utilizando a isoterma de Langmuir, e relacionar os parâmetros de adsorção com a mineralogia dessa fração coloidal. Para o estudo mineralógico, amostras da fração argila foram estudadas por extrações químicas e por difratometria de raios X. Os valores de adsorção máxima de Pb da fração argila foram extremamente elevados (valor máximo de 322.581 mg kg<sup>-1</sup>) em relação a trabalhos realizados em diferentes regiões do planeta, o que faz do ambiente Antártico único. Os dados indicaram a ocorrência de dois estágios, sendo o primeiro com elevada percentagem de adsorção do Pb adicionado (quimiossorção), seguida por uma fase mais lenta (adsorção não específica ou complexo de esfera externa). Do ponto de vista ambiental, solos com maiores teores de argila e de minerais amorfos, normalmente associados à atividade ornitogênica na Antártica, teriam maior poder filtrante de Pb, reduzindo a lixiviação e a contaminação de águas subterrâneas.

Palavras-chave: Isoterma de Langmuir; Quimiossorção; Minerais Amorfos; Alofana; Imogolita; Atividade Ornitogênica.

### **CHAPTER 3 – LEAD ADSORPTION BY THE CLAY FRACTION OF SOILS FROM FILDES PENINSULA, KING GEORGE ISLAND, MARITIME ANTARCTICA**

#### **ABSTRACT**

Although it is considered the most isolated continent, Antarctica is not free of pollution, mainly by tourism and research activities. The aim of this study was to estimate the maximum adsorption capacity of Pb of the clay fraction of two soil profiles of Fildes Peninsula, King George Island, Maritime Antarctica, using the Langmuir isotherm, and adsorption parameters relating to the mineralogy of this fraction. For the mineralogical study, clay samples were studied by chemical extractions and X-ray diffraction. The values of maximum adsorption of Pb in the clay fraction were extremely high (maximum value of 322,581 mg kg<sup>-1</sup>) in respect of work carried out in different regions of the planet, which makes the Antarctic an environment only in the world. The data indicated the occurrence of two stages, the first with a high percentage of adsorption of Pb added (chemisorption), followed by a slower phase (non-specific adsorption or outer sphere complex). From an environmental point, soils with more clay and amorphous minerals, usually associated with ornithogenic activity in Antarctica, would have greater power of Pb filter, reducing leaching and contamination of groundwater.

Keywords: Langmuir Isotherm; Chemisorption; Amorphous Minerals; Allophane; Imogolite; Ornithogenic activity.

## 1 INTRODUÇÃO

Ainda que seja considerado o continente mais isolado, a Antártica não se encontra livre de poluição. As atividades de pesca, turismo e pesquisa levam anualmente milhares de pessoas, embarcações e diferentes tipos de impactos ambientais àquele continente (Santos et al., 2004), além da contribuição de partículas contendo poluentes que ocorre pelo vento (Sheppard et al., 2000), as quais se depositam continuamente.

Estudos enfocando a adsorção de poluentes podem fornecer informações a respeito das interações destas substâncias com os colóides do solo e a partição entre os vários constituintes do solo (Appel et al., 2008). A vulnerabilidade do ambiente é diretamente proporcional à capacidade do solo em reter poluentes. Dentre as espécies nocivas ao ambiente, destacam-se os metais pesados, por sua alta toxicidade aos organismos. O risco de contaminação torna-se maior quando a quantidade de metais pesados ultrapassa a capacidade adsorptiva do solo, o que favorece a lixiviação e contaminação das águas.

Nesse viés, uma das ferramentas utilizadas para o estudo da adsorção de metais pesados são as isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich (Al-Sewailem, 2007; Sinegani & Araki, 2010). Pierangeli et al. (2001) estudaram a capacidade máxima de adsorção de Pb em solos tropicais altamente intemperizados do Brasil (Latosolos) e encontraram valores de adsorção máxima (Isoterma de Langmuir) que variaram de 2.115 a 19.465 mg kg<sup>-1</sup>. Estes valores foram considerados altos pelos autores, uma vez que se tratavam de solos com predomínio de caulinita e com menores teores de óxidos de Fe e Al.

Sinegani & Araki (2010) estudaram isotermas de adsorção para Pb em solos do Irã (clima temperado e semiárido) e verificaram bom ajuste das equações de Langmuir e Freundlich. As concentrações adicionadas aos solos variaram de 2 a 150 mg L<sup>-1</sup> enquanto os valores de adsorção máxima para a equação de Langmuir variaram de 23,8 a 39,4 mmol kg<sup>-1</sup>. Maiores níveis de adsorção foram observados nos solos de clima temperado que nos de semiárido, o que os autores associaram às características dos solos, como maiores teores de argila, maior capacidade de troca catiônica, matéria orgânica e minerais cristalinos de Fe e Al e de Al amorfos.

No caso da Antártica, estudos têm relatado a existência de focos de contaminação associados a hidrocarbonetos (Campbell & Claridge, 1987; Oliveira et al., 2007) e metais pesados (Claridge et al., 1995; Shepard et al., 2000; Santos et al., 2005), provindos da atividade humana. Ainda assim, nenhum estudo relacionou os constituintes do solo com a adsorção de metais pesados.

Das áreas analisadas por Sheppard et al. (2000) quanto à presença de metais pesados na Estação Scott da Nova Zelândia, pelo menos uma amostra em cada área estava com os níveis de Pb

acima dos teores naturais do local, o que foi atribuído a vazamentos oriundos de baterias e deposição de resíduos de tinta contendo este metal. Os autores concluíram ainda que o Pb não era móvel vertical ou lateralmente, ou seja, o Pb estava retido aos colóides dos solos.

Santos et al. (2005) estudaram solos e sedimentos costeiros da Baía do Almirantado, Ilha Rei George, e verificaram que a disposição de esgoto, resíduos de tintas das construções e petróleo foram as principais fontes de metais traço nos sedimentos. Para os solos coletados próximos à Estação Antártica Comandante Ferraz os teores de Pb foram baixos ( $11,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e inferiores aos de outras áreas da Antártica. Os autores salientam ainda que estudos de monitoramento ambiental são essenciais para a identificação e prevenção da poluição no continente branco.

Dadas às adversas condições de formação, o que inclui baixas temperaturas e baixa disponibilidade de água no estado líquido, os solos Antárticos são ricos em minerais com baixa cristalinidade (Simas et al., 2006), como alofana e imogolita. Tais minerais apresentam alta área superficial específica e alta densidade de carga superficial dependente de pH (grupos aluminol – AlOH e silanol – Si-OH), o que determina grande capacidade adsortiva desses colóides (Wada, 1989).

O objetivo deste trabalho foi estimar a capacidade máxima de adsorção de Pb da fração argila de solos da Península Fildes, Ilha Rei George, Antártica Marítima, utilizando a isoterma de Langmuir, e relacionar os parâmetros de adsorção com a mineralogia da fração argila destes solos.

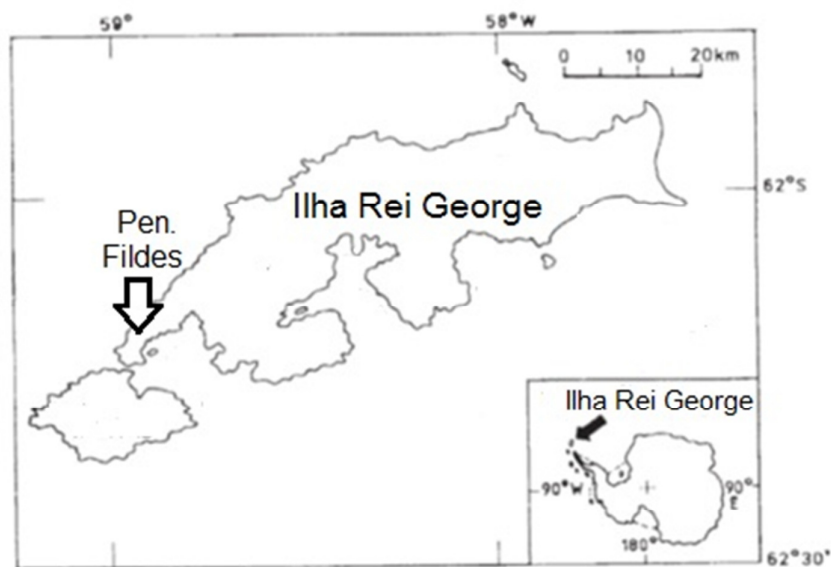
## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 ÁREA DE ESTUDO E AMOSTRAGEM DOS SOLOS**

O estudo foi realizado na Península Fildes, localizada na Ilha Rei George, Arquipélago das Shetland do Sul, Antártica Marítima, coordenadas 21S UTM WGS 84 Lat. 0400086 e Long. 3100498 (Figura 1). Os dois perfis de solos estudados foram derivados de rochas máficas, em geral basaltos andesíticos (Albuquerque Filho et al., 2004), afetados pelo retrabalhamento do Glaciar Collins, e apresentavam boa drenagem e erosão não aparente. A declividade do local de coleta foi inferior a 3%, enquanto o relevo foi caracterizado como suave ondulado. A World Reference Base of Soil Resources (ISSS, 1998) foi o sistema utilizado para classificação dos perfis (Quadro 1).

Em cada local selecionado abriu-se uma trincheira até 60 cm ou até o material de origem ou permafrost nos solos mais rasos, fazendo-se a amostragem dos horizontes pedogenéticos. De cada horizonte retirou-se cerca de 1 kg de solo, que após transporte e secagem ao ar foram tamisadas em

peneira com malha de 2 mm. As dificuldades de transporte e as restrições para coleta de material na Antártica, por meio de tratados internacionais, justificaram a reduzida quantidade de solo amostrado em cada horizonte. Determinaram-se os teores de argila (método da pipeta – Embrapa, 1997) e o teor de carbono orgânico total do solo (método de combustão úmida - Yeomans & Bremner, 1988) (Quadro 1).



**Figura 1.** Área de estudo localizada na Península Fildes (em destaque), Ilha Rei George, Antártica Marítima (Fonte: Simas et al., 2006).

**Quadro 1.** Descrição geral e teores de argila e de carbono orgânico total (COT) dos perfis de solos da Península Fildes, Antártica Marítima

Altitude m	Coordenadas	Descrição do local	Hori- zonte	Profun- didade cm	Argila ..... g kg <sup>-1</sup> .....	COT
<b>Perfil 1 – Criossolo Ornitogênico Hístico fosfatizado</b>						
38	UTM 21S WGS 84 Lat 0400086 e Long 3100498	Terço superior em rampa, com colônia de pinguins papua; colonização de algas talosas	A1	0-10	65	13,6
			A2	10-30	90	6,2
			C1	30-40	90	3,5
<b>Perfil 2 – Criossolo Ornitogênico Mólico fosfatizado</b>						
42	UTM 21S WGS 84 Lat 400037 e Long 3100511	Superfície aplainada elevada com influência indireta de colônia de pinguins ativa; colonização por montículos de musgo; Permafrost a 70 cm de profundidade	A	0-10	78	8,6
			Bp	10-30	200	4,8
			Bp2	30-60	160	9,8



## 2.2 CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO ARGILA

Cerca de 40 g de solo foram dispersos com H<sub>2</sub>O pH 10,0 (1g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em 10 L de água deionizada) em agitador orbital com 120 osc. min<sup>-1</sup>. Evitou-se o uso de substâncias básicas, como o NaOH 0,2 mol L<sup>-1</sup>, devido ao predomínio de material mineral amorfo encontrado nestes solos (Simas et al., 2006).

A separação das frações foi realizada com peneira de malha 0,053 mm, que reteve a fração areia, e as demais frações (silte e argila) foram separadas por sedimentação do silte, seguindo a Lei de Stokes (Gee & Bauder, 1986). Devido à limitada quantidade de argila das amostras, o procedimento acima descrito foi repetido por dez a doze vezes. Mesmo assim, aliado a baixa quantidade de solo amostrado (1 kg), nos horizontes A1 do perfil 1 e A do perfil 2 não se obteve quantidade suficiente de argila para o experimento de adsorção de Pb e para a caracterização mineralógica. Dessa forma, os procedimentos metodológicos que se seguem foram aplicados apenas aos horizontes subsuperficiais dos dois perfis.

Para a caracterização química, as amostras de argila foram submetidas às extrações sequenciais com pirofosfato de Na 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 10,0 (PYR) (Dahlgreen, 1994), oxalato de amônio 0,2 mol L<sup>-1</sup>, pH 3,0 (OA) (Schwertmann, 1973) e hidróxido de sódio 0,5 mol L<sup>-1</sup> (NaOH) (Jackson et al., 1986, modificado por Melo et al., 2002a, 2002b). Simas et al. (2006) utilizaram o mesmo esquema de extração sequencial na fração argila de solos da Baía do Almirantado, Antártica Marítima, em que o resíduo da extração de PYR foi submetido à extração com OA e assim sucessivamente. Os resultados são expostos no quadro 2.

**Quadro 2.** Teores de óxidos de Al, Fe e Si e total de massa de argila removida pelas extrações sequenciais com pirofosfato de Na (PYR), oxalato de amônio (OA) e NaOH na fração argila de solos da Península Fildes, Antártica Marítima

Horiz.	Prof. cm	PYR				OA				NaOH				TOTAL <sup>(2)</sup>
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SOMA <sup>(1)</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SOMA <sup>(1)</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SOMA <sup>(1)</sup>	
----- g kg <sup>-1</sup> -----														
<b>Perfil 1 – Criosolo Ornitogênico Hístico fosfatizado</b>														
A2	10-30	32,6	58,5	3,0	94,1	15,0	40,0	3,8	58,8	1,2	0,24	12,5	13,9	705
C1	30-40	23,9	58,9	5,7	88,5	17,1	51,9	2,4	71,4	3,6	0,08	4,6	8,3	630
<b>Perfil 2 – Criosolo Ornitogênico Mólico fosfatizado</b>														
Bp	10-30	7,2	8,9	2,1	18,1	14,2	31,5	5,1	50,8	5,2	0,04	3,3	8,6	376
Bp2	30-60	14,7	16,1	2,3	33,1	18,3	29,6	5,4	53,4	5,9	0,04	4,3	10,2	438

<sup>(1)</sup> Soma dos teores de óxidos de Al, Fe e Si da extração correspondente. <sup>(2)</sup> Soma da massa de argila extraída com os tratamentos sequenciais com PYR, OA e NaOH.

Adicionalmente, para determinar a mineralogia da fração argila, amostras dessa fração foram submetidas a difratometria de raios X (DRX) e resíduos dos tratamentos sequenciais (PYR, OA e NaOH) foram submetidos a difratometria diferencial de raios X (DDRX) (Campbell & Schwertmann, 1985; Dahlgreen, 1994; Schulze, 1994). A DDRX foi obtida pela subtração do padrão de argila tratada com pirofosfato de Na pelo padrão da argila tratada com OA e ainda pela subtração do padrão de OA pelo padrão de NaOH (Campbell & Schwertman, 1985; Schulze, 1994). O principal objetivo da DDRX foi remover os picos dos minerais mais cristalinos e expor as regiões com picos característicos de minerais amorfos.

Os difratogramas foram obtidos utilizando difratômetro com goniômetro vertical da marca Philips, modelo PW 1050/70, com velocidade angular do goniômetro de  $0,5^{\circ}2\theta \text{ min}^{-1}$ , com amplitude de  $2$  a  $50^{\circ}2\theta$  e equipado com tubo de Cu e filtro de Ni. O tubo de raios X foi operado a 20 mA e 40 kV.

Para diferenciar os minerais 2:1 foram realizados tratamentos adicionais (Whittig & Allardice, 1986) em amostras de argila sem tratamento: saturação com Mg, saturação com Mg e solvatação com etileno glicol, saturação com K e secagem ao ar, saturação com K e secagem a  $550^{\circ}\text{C}$  em mufla. Após os tratamentos, as amostras foram montadas em lâminas de vidro utilizando-se a técnica do esfregaço para obtenção de amostras orientadas e analisadas por DRX, numa amplitude de  $3$  a  $15^{\circ}2\theta$ . Os principais minerais encontrados na fração argila são apresentados no quadro 3.

**Quadro 3.** Composição mineralógica da fração argila determinada por difratometria de raios X (DRX) e difratometria diferencial de raios X (DDRX) da fração argila dos horizontes selecionados dos solos da Península Fildes, Antártica Marítima

Horiz.	Prof.	DRX <sup>(1)</sup>		DDRX
		Fração argila sem tratamentos	Fração argila após tratamentos para minerais 2:1	Minerais amorfos
<b>Perfil 1 – Criosolo Ornitógeno Hístico fosfatizado</b>				
A2	10-30	le, pl, mn, mi, il, ja, fd	-	alofana e imogolita
C1	30-40	mn, le, px, mi, fd	Resíduo de Cl	imogolita
<b>Perfil 2 – Criosolo Ornitógeno Mólico fosfatizado</b>				
Bp	10-30	le, mn, mt, pl, mi, hb	Resíduo de Cl	alofana e imogolita
Bp2	30-60	pl, le, mn, mt, ct	Resíduo de Cl	alofana e imogolita

<sup>(1)</sup> Cl: Clorita; Ct: Caulinita; Fd: Feldspato; Hb: Hidrobiotita; Il: ilita; Ja: Jarosita; Mt: Metavariscita; Mn: Miniulita; Le: Leucofosfita; Pl: Plagioclásio; Px: Piroxênio; Mi: Mica. A ordenação dos minerais na fração argila sem tratamentos seguiu a intensidade decrescente de suas respectivas reflexões por DRX. Tratamentos da argila para identificação de minerais 2:1: saturação com Mg e solvatação com etileno glicol, saturação com K e aquecimento (Whittig & Allardice, 1986).

### 2.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE Pb DA FRAÇÃO ARGILA

As amostras da fração argila usadas no ensaio de adsorção de Pb foram padronizadas por meio dos seguintes procedimentos: pH corrigido para 6,0 utilizando, quando necessário, HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> ou NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>; liofilização para secagem a frio; passagem em peneira com abertura de 0,053 mm.

Utilizou-se 0,3 g de argila, em duplicata, em tubos de polietileno (PET) com capacidade para 50 mL. As amostras foram suspensas em 15 mL de solução de Na(NO)<sub>3</sub> 0,001 mol L<sup>-1</sup> e de Pb (na forma de Pb(NO)<sub>3</sub>) em dez concentrações: 0; 200; 1.000; 2.000; 5.000; 10.000; 20.000; 30.000; 40.000; 60.000 mg kg<sup>-1</sup> (Dias et al., 2001, com modificações). As altas doses aplicadas neste experimento foram estabelecidas com base em testes preliminares.

Os tubos foram levados para agitador orbital a 120 osc. min<sup>-1</sup>, durante 24 horas, em temperatura ambiente (média de 22 °C). Após este período, o conteúdo dos tubos foi centrifugado em ultra centrífuga a 25 mil rotações por minuto (rpm) por 10 minutos. Os teores de Pb foram determinados em espectrofotômetro de absorção atômica.

A concentração adsorvida foi calculada com base na quantidade de Pb (em mg) adicionado à cada amostra, na quantidade de Pb em solução (concentração de equilíbrio) e na massa de cada amostra utilizada no experimento.

Para a construção das curvas e obtenção dos parâmetros de adsorção utilizou-se a Isoterma de Langmuir:

$$x = \frac{K b c}{(1+Kc)} \quad (1)$$

Em que:

$x$  - quantidade de Pb adsorvido por unidade de massa de argila;

$C$  - concentração de Pb na solução em equilíbrio;

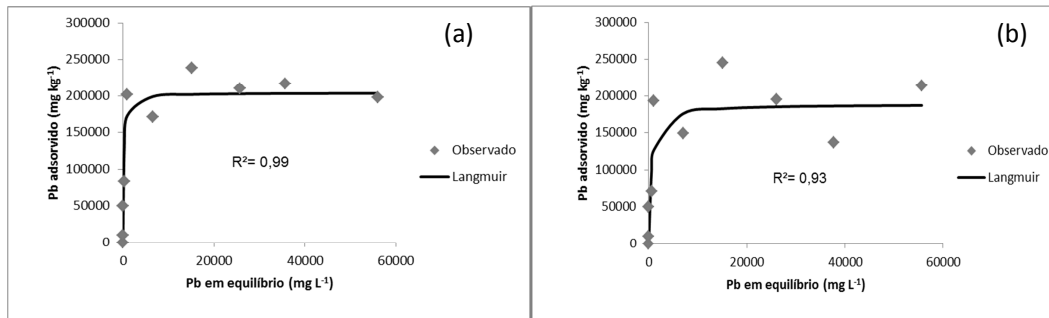
$b$  - adsorção máxima e;

$K$  - constante de afinidade.

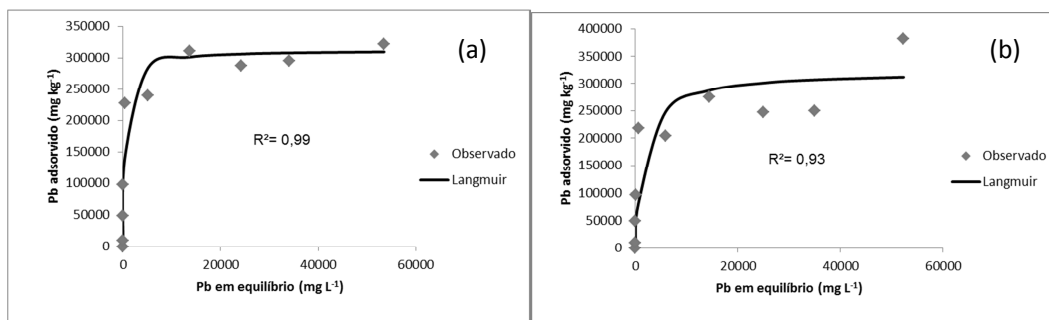
Os teores de Al, Si e Fe obtidos nas extrações sequenciais e a perda total de massa da fração argila pelas extrações com PYR, OA e NaOH foram correlacionadas com os parâmetros da Isoterma de Langmuir ( $K$  e  $b$ ), por meio do programa Statistica<sup>®</sup> for Windows<sup>®</sup> (Statsoft, 2007).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os coeficientes de determinação das Isotermas de Langmuir descreveram adequadamente os resultados para as amostras de argila de Criosolos da Península Fildes, nas concentrações estudadas. Os melhores coeficientes ( $R^2 = 0,99$ ) foram estabelecidos para os horizontes superiores (Figuras 2 e 3). Outros autores também observaram adequado ajuste das isotermas de Langmuir aos dados de adsorção de Pb em diferentes solos (Veeresh et al., 2003; Zuhairi, 2003; Serrano et al., 2005).



**Figura 2.** Curvas de adsorção de Pb na fração argila dos horizontes A2 (a) e C1 (b) do perfil 1 Península Fildes, Antártica Marítima.



**Figura 3.** Curvas de adsorção de Pb na fração argila dos horizontes Bp (a) e Bp2 (b) do perfil 2, Península Fildes, Antártica Marítima.

Os maiores percentuais de adsorção de Pb foram observados nas concentrações mais baixas do metal adicionado (Quadro 4). Estes valores foram verificados por meio da relação entre o Pb adicionado e o Pb adsorvido. Para o perfil 1, praticamente 100% do Pb adicionado foi adsorvido até a concentração de  $2.000 \text{ mg kg}^{-1}$ . Já para o perfil 2 a totalidade da adsorção de Pb adicionado ocorreu apenas até a concentração de  $1.000 \text{ mg kg}^{-1}$ . Os menores valores, por outro lado, foram encontrados para os horizontes Bp e Bp2 na maior concentração adicionada ( $60.000 \text{ mg kg}^{-1}$ ), onde apenas 7% do total de Pb adicionado permaneceu adsorvido.

A diminuição progressiva das porcentagens de adsorção de Pb com o aumento da concentração adicionada está relacionada à saturação contínua de sítios de ligação dos colóides. Outros autores observaram o mesmo comportamento para adsorção de metais pesados em solos da Índia (Dutta & Singh, 2011) e em oxidróxidos amorfos de Fe (Benjamin & Leckie, 1981).

**Quadro 4.** Porcentagem de Pb adsorvido em relação as concentrações adicionadas na fração argila de solos da Península Fildes, Antártica Marítima

Pb adicionado mg kg <sup>-1</sup>	Perfil 1		Perfil 2	
	A1	C1	Bp	Bp2
	----- % -----			
200	99	98	100	100
1.000	99	99	100	100
2.000	99	98	85	72
5.000	91	88	81	79
10.000	48	41	34	30
20.000	32	28	24	25
30.000	19	17	14	13
40.000	15	13	11	7
60.000	11	13	7	7

Os valores de adsorção máxima de Pb (b) foram extremamente elevados (valor máximo de 322.581 mg kg<sup>-1</sup> - Quadro 5) em relação a trabalhos realizados em diferentes regiões do planeta, o que faz do ambiente Antártico único, como verificado por Simas et al. (2006), em que cerca de 500 g kg<sup>-1</sup> da fração argila é constituída de minerais amorfos. Essa elevada capacidade máxima de adsorção de Pb da fração coloidal é muito favorável do ponto de vista ambiental, pois representa alto poder filtrante de metais pesados, o que de certo modo reduz a contaminação de águas subterrâneas da áreas estudadas em decorrência de atividades antrópicas na Antártica.

Considerando que os tratamentos com PYR, OA e NaOH extraem, preferencialmente, minerais de baixa cristalinidade, os teores desses minerais na fração argila estaria entre 376 e 705 g kg<sup>-1</sup> (Quadro 2); teores estimados pela redução de massa das amostras de argila com os tratamentos sequenciais com pirofosfato de Na (PYR), oxalato de amônio (OA) e NaOH. Dessa forma, os elevados valores de capacidade máxima de adsorção são coerentes com a abundância de minerais amorfos da fração argila. Usando a técnica da difração diferencial de raios X (DDRX) foi possível identificar reflexões características de alofanos e imogolitas (Quadro 3), minerais com alta área superficial específica e densidade de grupos hidroxilados com cargas superficiais dependentes de pH (Perrot, 1977). A grande ocorrência de minerais de baixa cristalinidade na fração argila contribuem para compensar os reduzidos teores dessa fração coloidal dos perfis ( $\leq 200$  g kg<sup>-1</sup> – Quadro 1) e ampliar a capacidade adsortiva dos solos da Antártica. 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 encontraram que a quantidade de minerais amorfos estimados por OA e NaOH 0,5 mol L<sup>-1</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.

Linhares et al. (2009) relacionaram valores de adsorção máxima de Pb de 988 a 1.569 mg kg<sup>-1</sup> em solos tropicais altamente intemperizados. Os dados de Pierangeli et al (2001) já foram considerados altos para Latossolos brasileiros, com valores de b entre 2.115 e 19.465 mg kg<sup>-1</sup>; o maior valor foi encontrado para Latossolo argiloso (teor de argila de 440 g kg<sup>-1</sup>) originado de basalto e com altos teores de hematita e gibsitita na fração argila.

**Quadro 5.** Constantes de Langmuir (constante de afinidade (K) e adsorção máxima (b)) da cinética de adsorção de Pb na fração argila de solos da Península Fildes, Antártica Marítima

Perfil	Horiz.	Prof. cm	K -	b mg kg <sup>-1</sup>
1	A2	10-30	0,00195	312.500
	C1	30-40	0,00056	322.581
2	Bp	10-30	0,00581	204.082
	Bp2	30-60	0,00193	188.680

A análise de correlação revelou significância ao nível de 5% entre o valor de capacidade máxima de adsorção e o teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o teor total de óxidos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>) extraídos pelo PYR (Quadro 6). As relações positivas entre esses parâmetros evidencia a grande importância dos complexos amorfos metal-matéria orgânica extraídos pelo pirofosfato de Na na adsorção de metais pesados. Outros parâmetros mineralógicos da fração argila correlacionaram-se positiva e negativamente com a adsorção máxima e a constante de afinidade de Pb (altos valores de coeficientes de correlação). Contudo, não foram estatisticamente significativas devido ao baixo número de observações do trabalho (n = 4).

Outra correlação alta e positiva foi entre os teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extraídos por OA e a adsorção máxima (r = 0,90) (Quadro 6). Neste caso, acredita-se que a ocorrência de óxidos de Fe amorfos extraídos pelo OA (teores variando entre 29,6 e 51,9 g kg<sup>-1</sup> – Quadro 2) apresentaram papel preponderante para definir a adsorção máxima das amostras da fração argila, uma vez que a área superficial específica e a capacidade de



reter íons destes minerais é alta, principalmente nos grupos ferrol (-FeOH), onde se formam as cargas elétricas (Alleoni et al., 2009). O baixo valor de r entre adsorção máxima e os teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e as correlações negativas com os teores de  $\text{SiO}_2$  sugerem que o principal constituinte desse grupo de material amorfo (OA) na adsorção de Pb foram os óxidos de Fe. Os teores de  $\text{SiO}_2$  - OA foram baixos (Quadro 2) e, aparentemente, foram complementares aos teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no material amorfo extraído pelo OA, o que justifica as correlações negativas entre o valor de b e  $\text{SiO}_2$  (Quadro 6). Pela baixa quantidade de  $\text{SiO}_2$  - OA a possibilidade de exposição de grupos silanol (-SiOH) e formação de carga negativa para adsorção de Pb foi menor.

**Quadro 6.** Coeficientes de correlação da análise de regressão simples entre os atributos mineralógicos e os parâmetros de adsorção K e b da Isoterma de Langmuir dos solos da Península Fildes, Antártica Marítima<sup>(1)</sup>

Parâmetro	K	b
$\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{PYR}}$	-0,72 <sup>ns</sup>	0,85 <sup>ns</sup>
$\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{PYR}}$	-0,74 <sup>ns</sup>	0,98*
$\text{SiO}_2_{\text{PYR}}$	-0,70 <sup>ns</sup>	0,78 <sup>ns</sup>
$\text{SOMA}_{\text{PYR}}$	-0,75 <sup>ns</sup>	0,96*
$\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{OA}}$	-0,69 <sup>ns</sup>	-0,12 <sup>ns</sup>
$\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{OA}}$	-0,65 <sup>ns</sup>	0,90 <sup>ns</sup>
$\text{SiO}_2_{\text{OA}}$	0,64 <sup>ns</sup>	-0,93 <sup>ns</sup>
$\text{SOMA}_{\text{OA}}$	-0,77 <sup>ns</sup>	0,84 <sup>ns</sup>
$\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{NaOH}}$	0,37 <sup>ns</sup>	-0,85 <sup>ns</sup>

<sup>(1)</sup> Os valores e os respectivos significados dos parâmetros mineralógicos são apresentados nos quadros 2 e 3. \* significativo ao nível de 5% de probabilidade. <sup>ns</sup> não significativo.

Com relação à constante de afinidade (valor K da isoterma de Langmuir), dados de outras pesquisas mostraram grande afinidade entre Pb e Cd (Serrano et al., 2005) e Cs (Campbell & Davies, 1995) e as amostras de solo dos horizontes mais superficiais.

No presente estudo, os valores também foram maiores para os horizontes superiores de ambos os perfis (0,00581 para Bp do perfil 2 e 0,00195 para A2 do perfil 1) (Quadro 5).

De acordo com a Isoterma de Langmuir, a adsorção de íons aos colóides dos solos seguem as seguintes premissas (Fontes & Alleoni, 2006; Alleoni et al., 2009): i) os íons são adsorvidos em monocamada na superfície e a adsorção máxima ocorre quando a superfície estiver completamente coberta; ii) a adsorção ocorre em determinadas posições e há uma molécula para cada posição ou sítio de adsorção; iii) a superfície é homogênea e os sítios são idênticos; iv) a energia de adsorção é constante em toda superfície; v) os constituintes adsorvidos não interagem entre si e; vi) o equilíbrio é alcançado. Contudo, devido a grande quantidade de sítios de adsorção (alta densidade de carga superficial negativa e alta área superficial específica dos minerais amorfos), para se atingir a estequiometria entre carga negativa dos colóides e cargas positivas do  $Pb^{2+}$ , além da saturação da primeira camada em contato com os minerais (camada de Stern), são necessárias várias outras, estendendo-se a dupla camada difusa. No caso das argilas do perfil 1, devido à maior capacidade de adsorção, teve-se, possivelmente, maior número de camadas de  $Pb^{2+}$  em volta das partículas, o que aumenta a capacidade máxima de adsorção (valor b), mas reduz a energia ou afinidade de adsorção (valor K). O contrário deve ter ocorrido para as argilas dos horizontes do perfil 2. Uma evidência desse comportamento são os sinais complementares dos coeficientes de correlação entre K e b e os parâmetros mineralógicos; por exemplo, quanto maior a ocorrência de complexos de Fe-matéria orgânica ( $Fe_3O_2 - PYR$ ), maior a adsorção máxima ( $r = 0,98$ ) e menor a energia ou afinidade de ligação ( $r = -0,74$ ) (Quadro 6).

Em experimento de adsorção/dessorção em latossolos brasileiros, Pierangeli et al. (2001) sugeriram que a adsorção de Pb foi dividido em dois compartimentos: parte foi retido por forças específicas, como a quimiosorção (complexo de esfera interna por meio ligações de caráter covalente com os grupos hidroxilados funcionais da superfície dos colóides), e o restante por simples atração eletrostática na dupla camada difusa. Na quimiosorção ocorre troca de ligantes de superfície (um ou dois  $H^+$ ) por  $Pb(OH)^+$  ou  $Pb^{2+}$  da solução (McBride, 1989). Por esse comportamento o  $Pb^{2+}$ , como outros metais pesados, é considerado um íon determinante de potencial (McBride, 1994; Alleoni et al., 2009). Essa troca de ligante ( $H^+$  por  $Pb^{2+}$ ) na superfície dos colóides deve ter sido favorecida pelo grande número de grupos reativos, principalmente, nos materiais amorfos (Quadros 2, 3 e 6) extraídos pelo OA (alofanas e imogolitas e óxidos de Fe),

pelo NaOH (aluminossilicatos) – grupos ferrol (-FeOH), aluminol (-AlOH) e silanol (-SiOH) – e pelo PYR (complexos metal-matéria orgânica) – grupos carboxílicos e fenólicos da matéria orgânica.

Veersh et al. (2003) e Serrano et al. (2005) observaram um ponto de inflexão em seus dados de adsorção de Pb, Cd e Ni, com dois estágios claramente delimitados, o primeiro deles com uma rápida adsorção (quimiossorção), seguida por uma fase mais lenta (adsorção não específica ou complexo de esfera externa). Em todos os horizontes do presente estudo, observou-se queda expressiva da porcentagem de adsorção de Pb adicionado na concentração 5.000 para a 10.000 mg kg<sup>-1</sup>, já que nesta última os valores caíram para menos da metade em relação à primeira concentração (Quadro 4). O Pb ligado aos colóides por quimiossorção representa baixo risco ambiental pela estabilidade da ligação, o que dificulta a dessorção e contaminação das águas subterrâneas (Alumaa et al., 2001). No caso da Antártica, nos locais onde há o aporte de matéria orgânica, aumento nos teores de argila e favorecimento na formação de minerais amorfos pela atividade ornitogênica, os solos estão menos vulneráveis à lixiviação de contaminantes, como o Pb.

#### 4 CONCLUSÕES

Os valores de adsorção máxima de Pb (parâmetro *b* da Isoterma de Langmuir) da fração argila foram extremamente elevados (valor máximo de 322.581 mg kg<sup>-1</sup>) em relação a trabalhos realizados em diferentes regiões do planeta, o que faz do ambiente Antártico único.

Esse comportamento refletiu a riqueza da fração argila em minerais amorfos (teores estimados pelas extrações sequenciais com pirofosfato de Na (PYR), oxalato de amônio (OA) e NaOH fervente entre 376 e 705 g kg<sup>-1</sup>): coeficientes de correlação entre a soma dos teores dos óxidos de Fe, Al e Si - PYR e óxidos de Fe - OA e os valores de *b* de 0,96 e 0,90, respectivamente.

Os dados indicaram a ocorrência de dois estágios, sendo o primeiro com elevada porcentagem de adsorção do Pb adicionado (quimiossorção), seguida por uma fase mais lenta (adsorção não específica ou complexo de esfera externa).

Do ponto de vista ambiental, solos com maiores teores de argila e de minerais amorfos, normalmente associados à atividade oritogênica na Antártica, teriam maior poder filtrante de Pb, reduzindo a lixiviação e a contaminação de águas subterrâneas.

## 5 LITERATURA CITADA

ALBUQUERQUE FILHO, M.R.; SCHAEFER, C.E.G.R.; SIMAS, F.N.B.; COSTA, L.M.; DIAS, J.R.; PEREIRA, V.V. & COELHO, L.M. Características físicas e químicas de solos sobre rochas vulcânicas na Península Keller, Antártica Marítima. In: SCHAEFER, C.E.G.R.; FRANCELINO, M.R.; SIMAS, F.N.B. & ALBUQUERQUE FILHO, M.R. Ecossistemas costeiros e monitoramento ambiental da Antártica Marítima – Baía do Almirantado, Ilha Rei George. Viçosa, NEPUT, 2004. p. 27-34

AL-SEWAILEM, M.S. Characteristics of lead sorption by Zeolite minerals. *Journal of Applied Sciences*, 7, 13: 1718-1725, 2007.

ALUMAA, P.; STEINNES, E.; KIRSO, U. & PETERSELL, V. Heavy metal sorption by different Estonian soil types at low equilibrium solution concentrations. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences Chemistry*, 50, 2: 104-115, 2001.

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. Química e Mineralogia do Solo. Parte II – Aplicações. Viçosa, SBCS, 2009. p. 69-129.

APPEL, C.; MA, L.Q.; RHUE, R.D. & REVE, W. Sequential sorption of lead and cadmium in three tropical soils. *Environmental Pollution*, 155: 132-140, 2008.

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, 1: 209-221, 1981.

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.

CLARIDGE, G.G.C.; CAMPBELL, I.B.; POWELL, H.K.J.; AMIN, Z.H. & BALKS, M.R. Heavy metal contamination in some soils of the McMurdo Sound region, Antarctica. *Antarctic Science*, 7, 1: 9-14, 1995.

DAHLGREN, R.A. Quantification of Allophane and Imogolite. In: AMONETTE, E. & ZELAZNY, L. W. *Quantitative Methods in Soil Mineralogy*. Soil Science Society of America, Madison, 1994. p.430-448.

DIAS, N.M.P.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. & CAMARGO, O.A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 5, 2: 229-234, 2001.

DUTTA, S. & SINGH, D. Sorption and desorption behavior of lead in four different soils of India. *Agricultural Sciences*, 2, 1: 41-48, 2011.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Manual de métodos de análises de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

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. *Methods of Soil Analysis. Part 1: Physical and Mineralogical Methods*. Wisconsin, 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, 1998.

JACKSON, M.L.; LIM, C.H. & ZELAZNY, L.W. Oxides, hydroxides, and aluminosilicates. In: KLUTE, A. *Methods of Soil Analysis. Part 1: Physical and Mineralogical Methods*. Wisconsin, Soil Science Society of America, 1986.p. 101-150.

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*, 3: 291-299, 2009.

MCBRIDE, M. B. Surface chemistry of soil minerals. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. Minerals in Soil Environments. 2.ed. Soil Science Society of America, Madison, 1989. p. 35-88.

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, 1: 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, 13-14: 2203-2225, 2002b.

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, 1: 144-156, 2007.

PERROT, K.W. Surface charge characteristics of amorphous aluminosilicates. Clays and Clay Minerals, 25: 417-421, 1977.

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, 2001.

SANTOS, I.R.; SCHAEFER, C.E.G.R.; SILVA-FILHO, E.V.; ALBUQUERQUE, M.A. & ALBUQUERQUE FILHO, M.R. Contaminantes antrópicos em ecossistemas antárticos: estado-da-arte. In: SCHAEFER, C.E.G.R.; FRANCELINO, M.R.; SIMAS, F.N.B. & ALBUQUERQUE FILHO, M.R. Ecossistemas costeiros e monitoramento ambiental da Antártica Marítima – Baía do Almirantado, Ilha Rei George. Viçosa: NEPUT, 2004. p. 95-106.

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.

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. 5.ed. Viçosa, SBCS, 2005. 100p.

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

SERRANO, S.; GARRIDO, F.; CAMPBELL, C.G.; GARCÍA-GONZÁLEZ, M.T. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of Central Spain. *Geoderma*, 124: 91-104, 2005.

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

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

SIMAS, F.N.B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; MELO, V.F.; GUERRA, M.B.B.; SAUNDERS, M. & GILKES, R. Clay-sized minerals in permafrost-affected soils (Cryosols) from King George Island, Antarctica. *Clays and Clay Minerals*, 54, 6: 721-736, 2006.

SINEGANI, A.A.S. & ARAKI, H.M. The effects of soil properties and temperature on the adsorption isotherms of lead on some temperate and semiarid surface soils of Iran. *Environmental Chemistry Letters*, 8: 129-137, 2010.

STATSOFT. *Statistica for Windows*. v. 8.0. Tulsa, 2007.

VEERESH, H.; THIPATHY, S.; SHAUDHURI, D.; HART, B.R.; POWELL, M.A. Sorption and distribution of adsorbed metals in three soils of India. *Applied Geochemistry*, 18: 1723-1731, 2003.

WADA, K. Allophane and Imogolite. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. *Minerals in Soil Environments*, 2.ed. Soil Science Society of America, Madison, 1989. p. 1051-1087.

WHITTIG, L.D. & ALLARDICE, W.R. X-Ray diffraction techniques. In: KLUTE, A. *Methods of Soil Analysis. Part 1: Physical and Mineralogical Methods*. Wisconsin, Soil Science Society of America, 1986. p. 331-362.

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, 13: 1467-1476, 1988.

ZUHAIRI, W.Y.W. Sorption capacity on lead, copper and zinc by clay soils from South Wales, United Kingdom. *Environmental Geology*, 45: 236-242, 2003.



## CAPÍTULO 4 – CONCLUSÃO GERAL

Os solos da Antártica são formados em condições únicas no planeta. A baixa intensidade de intemperismo químico dos solos ficou registrada no desenvolvimento incipiente do perfil 1, dada a pouca espessura do horizonte pedogenético amostrado, baixo grau de desenvolvimento das estruturas, reduzido teor de argila e predomínio de minerais facilmente intemperizáveis nessa fração coloidal, como piroxênio, plagioclásio, feldspato e mica.

A atividade ornitogênica (skuas e pinguins) foi fundamental para acelerar a gênese dos solos: formação de argila e de minerais amorfos e intenso processo de fosfatização (formação de leucofosfita, metavariscita e miniulita). A lixiviação dos constituintes do guano leva à acidificação do solo, lixiviação de bases trocáveis, transformação de minerais primários e liberação de formas amorfas e solúveis de Fe, Al e K. Essas fases reagem com o P ornitogênico, caracterizando o processo de fosfatização.

O maior destaque dos solos da Antártica em relação a outros do planeta foi a expressiva ocorrência de minerais amorfos associados a matéria orgânica (complexos metal-matéria orgânica) e ricos em óxidos Al e Si (alofanas e imogolitas) e Fe. Os teores desses minerais (considerando apenas as extrações com pirofosfato de Na e oxalato de amônio) variaram de 20,9 a 65,6 %. Os elevados teores de minerais amorfos podem compensar os baixos teores de argila dos solos e aumentar a retenção de poluentes iônicos, eventualmente incluídos na Antártica por atividades de turismo e de pesquisa.

Com relação à adsorção de Pb, os valores máximos obtidos (parâmetro  $b$  da Isotherma de Langmuir) para a fração argila foram extremamente elevados (valor máximo de  $322.581 \text{ mg kg}^{-1}$ ) em relação a trabalhos realizados em diferentes regiões do planeta, o que faz do ambiente Antártico único.

Esse comportamento refletiu a riqueza da fração argila em minerais amorfos (teores estimados pelas extrações sequenciais com pirofosfato de Na (PYR), oxalato de amônio (OA) e NaOH fervente entre 376 e  $705 \text{ g kg}^{-1}$ ): coeficientes de correlação entre a soma dos teores dos óxidos de Fe, Al e Si - PYR e óxidos de Fe - OA e os valores de  $b$  de 0,96 e 0,90, respectivamente.

Os dados indicaram a ocorrência de dois estágios no mecanismo de adsorção: o primeiro deles ocorrendo com elevada porcentagem de adsorção de Pb adsorvido, o que

caracteriza o processo de quimiossorção e a segunda fase, mais lenta, característica de uma adsorção não específica ou de complexo de esfera externa. Do ponto de vista ambiental, solos com maiores teores de argila e de minerais amorfos, normalmente associados à atividade ornitogênica na Antártica, teriam maior poder filtrante de Pb, reduzindo a possível lixiviação e contaminação de águas subterrânea.

## RESUMO BIOGRÁFICO

Thiago Mendonça, segundo filho de Olavo Rufino de Mendonça e Luzia Schena de Mendonça, nasceu em 24 de Dezembro de 1987 em Curitiba (PR).

Desde a infância demonstrava especial interesse pela Ciência. Em Fevereiro de 2005, iniciou a graduação em Ciências Biológicas – Licenciatura e Bacharelado, na Universidade Positivo, com bolsa do Programa Universidade Para Todos (PROUNI), curso que concluiu em Dezembro de 2008.

Em março de 2009, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal do Paraná, sob orientação do Prof. Dr. Vander de Freitas Melo e co-orientação do Prof. Dr. Carlos Ernesto R. G. Schaefer (Universidade Federal de Viçosa, MG). Bolsista do Programa de Reestrururação e Expansão das Universidades Federais (REUNI) participou da XXVIII Operação Antártica do Programa Antártico Brasileiro, permanecendo na Antártica de Janeiro a Março de 2010, onde acampou com equipe de pesquisa na Ilha Deception, por 16 dias.

Defendeu sua dissertação de Mestrado em 25 de Maio de 2011 e neste mesmo ano iniciou a carreira de docente na educação básica, lecionando a disciplina de Ciências na Rede Estadual de Ensino do Paraná.