

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTUDO DOS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO E COMPORTAMENTO DO
FÓSFORO NA TERRA PRETA ARQUEOLÓGICA DA MESORREGIÃO CENTRAL
DO ESTADO DO AMAZONAS**

ERASMO SERGIO FERREIRA PESSOA JUNIOR

Manaus

2016

ERASMO SERGIO FERREIRA PESSOA JUNIOR

**ESTUDO DOS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO E COMPORTAMENTO DO
FÓSFORO NA TERRA PRETA ARQUEOLÓGICA DA MESORREGIÃO CENTRAL
DO ESTADO DO AMAZONAS**

**Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Amazonas, como
parte dos requisitos necessários à obtenção
do título de Doutor em Química, área de
concentração: Química Analítica.**

Orientador: Prof. Dr. Genilson Pereira Santana

Manaus

2016

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

P475e Pessoa Junior, Erasmo Sérgio Ferreira
Estudo dos métodos de extração e comportamento do fósforo na Terra Preta Arqueológica da mesorregião central do estado do Amazonas / Erasmo Sérgio Ferreira Pessoa Junior. 2016
70 f.: il.; 31 cm.

Orientador: Genilson Pereira Santana
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Solo antrópico. 2. Fragmentos cerâmicos arqueológicos. 3. Métodos de extração de fósforo. 4. Mehlich. 5. Bray e Olsen. I. Santana, Genilson Pereira II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

**“ESTUDO DOS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO E
COMPORTAMENTO DO FÓSFORO NA TERRA PRETA
ARQUEOLÓGICA DA MESORREGIÃO CENTRAL DO ESTADO DO
AMAZONAS”**

Erasmio Sergio Ferreira Pessoa Junior

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovado, em 27 de outubro de 2016

COMISSÃO EXAMINADORA

Pof. Dr. Genilson Pereira Santana
Universidade Federal do Amazonas
Orientador

Pof. Dr. Edson Chaves Valente
Membro Externo/IFAM

Pof. Dr. Ézio Sargentini Júnior
Membro INPA

Pof.^a Dr.^a Katiúscia dos Santos de Souza
Membro UFAM

Pof. Dr. Jamal da Silva Chaar
Membro UFAM

Universidade Federal do Amazonas

Manaus, 27 de Abril de 2016

DEDICATÓRIA

A toda minha família em especial aos meus pais, Erasmo Pessoa e Vera Lúcia, pelos ensinamentos e exemplo de vida. A minha amada, Elisandra Rubim e sua família, por toda consideração e carinho. Por fim, ao meu filho Heitor Gabriel, a minha nova fonte de energia e inspiração.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que me concedeu o dom da vida e pôs em meu caminho pessoas maravilhosas, que me fizeram crescer profissionalmente.

A CAPES pelo auxílio financeiro da bolsa de estudo.

Ao meu orientador, Dr. Genilson Pereira Santana por todo os ensinamentos e amizade no período de orientação.

Ao meu ex-professor e amigo Wamber Broni de Souza e sua família pelo incentivo e amizade durante minha caminhada acadêmica.

A todos os colegas e ex-colegas do curso de Pós-Graduação: Anderson Lages, Fabio, Lilian, Socorro, Katiuscia, Andrea, Paulo Renan, João Vitor, Alfredo, Alex e Mauro (Pio), pelo companheirismo durante o curso.

Aos ex-colegas do IFAM/Maués, Valdelírio, Andson, Anderson, Paulo, Elissandro, Elise e Adilson pelo incentivo.

Aos colgas da UEA/Tefé que me apoiaram nos momentos difíceis: Raimundo Junior, Viviane Pacheco, Marcus Lúcio, Adilma Portela, Alcemir Teixeira, Sabrina Rodrigues, Cilene Miranda, Dani Guedes, Roberth Lara e José Nonato.

A Universidade Federal do Amazonas e ao Programa de Pós-graduação em Química que contribuíram na minha formação acadêmica.

Aos professores da Pós-Graduação em Química por todos os ensinamentos e troca de experiências nas aulas ministradas.

Enfim agradeço a todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta, para realização deste trabalho.

EPÍGRAFE

“Ainda és um ponto fora da curva, que chama bastante atenção. No seu perfil negro, foi incorporado a história de uma nação, que viveu na Amazônia em harmonia com a natureza”

Erasmoo Pessoa Junior

RESUMO

As Terras Pretas Arqueológicas (TPA) são os Antrossolos conhecidos por serem os solos mais férteis da Amazônia. Uma das características das TPA é a presença de fragmentos cerâmicos arqueológicos, bem como alta quantidade de fósforo e cálcio. Esses fatos são usados como um registro importante da ocupação da Amazônia por civilizações pré-colombianas. Este trabalho apresenta resultados sobre os métodos de extração do fósforo em TPA de oito sítios da Mesorregião Central do Estado do Amazonas. As amostras de TPA e fragmentos cerâmicos foram coletados em oito sítios arqueológicos. Os teores de fósforo foram obtidos por digestão ácida, fracionamento pelo método de Chang e Jackson e com as soluções extratoras Mehlich-1, Mehlich-3, Bray-1 e Olsen. Todas as concentrações de fósforo foram determinadas por espectroscopia UV-Vis, usando o método do molibdato de amônio, no comprimento de ondas de 885 nm. Os resultados mostraram que Mehlich-1 foi a solução extratora que superestima as quantidades do fósforo em alguns sítios de TPA. O Mehlich-3 e Bray-1 mostraram capacidade de extração semelhante. O extrator Olsen, foi o único que extraiu as menores quantidades de fósforo em todos os sítios de TPA. O fracionamento indicou que a maior contribuição da forma de fósforo está ligada ao cálcio, explicando a superestimação de fósforo extraído com Mehlich-1. As cerâmicas arqueológicas mostraram ser fonte potencial na reposição de fósforo em TPA. De modo geral, os resultados deste trabalho permitem recomendar o uso da solução extratora Mehlich-3 para estimar a disponibilidade de fósforo em TPA.

Palavras-chave: Solo antrópico; Cerâmicas; Métodos de extração de fósforo.

ABSTRACT

The Archaeological Black Aarth (ABE) are Antrossolos known for being the most fertile soils of the Amazon. One of the features of the ABE is the presence of archaeological ceramic fragments as well as high amounts of phosphorus and calcium. These facts are used as an important record of the Amazon occupation by pre-Columbian civilizations. This paper presents results on phosphorus extraction methods ABE eight sites of the State of Amazonas Central Mesoregion. Samples of ABE and ceramic fragments were collected in eight archaeological sites. Phosphorus were obtained by acid digestion, fractionation by Chang and Jackson method and the extraction solutions Mehlich-1, Mehlich-3, Bray-1 and Olsen. All phosphorous concentrations were determined by UV-vis spectroscopy using the method of ammonium molybdate at the wavelength of 885 nm. The results showed that Mehlich-1, the extraction solution which overestimates the match in some quantities ABE sites. The Mehlich-3 and Bray-1 showed similar extraction capacity. Olsen was extracted single extractant that smaller amounts of phosphorus in all ABE sites. The fractionation indicated that most phosphorus medium is connected to the input of calcium, phosphorus explaining the overestimation extracted with Mehlich-1. The archaeological ceramics shown to be a potential source for phosphorus replacement for ABE. Overall, the results of this study allow to recommend the use of Mehlich-3 extraction solution for the estimated phosphorus availability in ABE.

Keywords: Soil anthropic; Ceramics; Phosphors extraction methods.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Capítulo 2

Figura 2.1– Quantidades de fósforo extraído por Mehlich-1 (M1), Mehlich-3 (M3), Bray-1 (B1) e Olsen (OL).....44

Figura 2.2 – Valores médios do fósforo extraído com Mehlich-1 em sítios de TPA dos estados do Amazonas e Pará e Deste trabalho.45

Capítulo 3

Figura 3. 1 – Esquema do fracionamento sequencial com Mehlich-1, Mehlich-3, Bray-1 e Olsen.....60

Figura 3.2 - Distribuição das concentrações de fósforo do fracionamento sequencial de Chang e Jackson em solos de TPA.61

Figura 3.3 – Efeito das extrações do Mehlich-1 (M1), Mehlich-3 (M3), Bray-1 (B1) e Olsen (OL) nas formas de fósforo do método de Chang e Jackson em solos de TPA.63

Figura 3.4 – Box plot das concentrações da distribuição das frações do fósforo inorgânico do método de Chang e Jackson, antes e depois do uso dos extratores Mehlich-1 (M1), Mehlich-3 (M3), Bray-1 (B1) e Olsen (OL) em solos de TPA.65

LISTA DE TABELAS

Capítulo 1

Tabela 1.1 - Valores das concentrações de fósforo total em TPA da literatura23

Tabela 1.2 - Quantidades de fósforo disponível em solos de TPA com o uso do extrator

Mehlich-1.33

Capítulo 2

Tabela 2.1 – Localização, caracterização físico-química e mineralógica dos sítios de TPA...41

Tabela 2.2 – As quantidades de fósforo total Deste trabalho e da literatura.42

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL.....	14
REFERÊNCIAS.....	15
CAPÍTULO 1. UMA ABORDAGEM SOBRE FÓSFORO EM TERRA PRETA	
ARQUEOLÓGICA	18
RESUMO.....	19
ABSTRACT.....	20
1.1. INTRODUÇÃO	21
1.2. METODOLOGIA	22
1.3. FÓSFORO NA TERRA PRETA ARQUEOLÓGICA	22
1.4. EXTRATORES DE FÓSFORO USADOS EM TPA.....	24
1.5. DISCUSSÕES DOS RESULTADOS	25
1.6. CONCLUSÕES	26
REFERÊNCIAS.....	27
CAPÍTULO 2. ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE FÓSFORO EM TERRA PRETA	
ARQUEOLÓGICA	35
RESUMO.....	36
ABSTRACT.....	37
2.1. INTRODUÇÃO	38
2.2. MATERIAIS E MÉTODOS	39
2.2.1. Amostragem e caracterização físico-química e mineralógica das TPA.....	39
2.2.2. Análises de fósforo.....	40
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	42

2.3.1. Fósforo total e extração de fósforo em solo de TPA.....	42
2.3.2. Fósforo em fragmentos cerâmicos arqueológicos.....	47
2.4. CONCLUSÕES	48
REFERÊNCIAS.....	49
CAPÍTULO 3. ESTIMATIVA DO FÓSFORO INORGÂNICO EM TERRA PRETA ARQUEOLÓGICA USANDO SOLUÇÕES EXTRATORAS ASSOCIADAS COM O MÉTODO DE CHANG E JACKSON	
	54
RESUMO.....	55
ABSTRACT.....	56
3.1. INTRODUÇÃO	57
3.2. MATERIAIS E MÉTODOS	58
3.2.1. Coleta das amostras.....	58
3.2.2. Extração do fósforo	59
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
3.4. CONCLUSÕES	66
REFÊRENCIAS.....	66
CONSIDERAÇÕES FINAIS	69

INTRODUÇÃO GERAL

Os solos da Amazônia geralmente são ácidos e com baixa disponibilidade de nutrientes, em especial o fósforo. Entretanto são encontrados no mesmo ambiente, manchas de solos escuros, com elevados valores de matéria orgânica e nutrientes (fósforo e cálcio), além de fragmentos cerâmicos arqueológicos (AQUINO *et al.*, 2016; BARROS *et al.*, 2012; COSTA, J. *et al.*, 2009; COSTA, M. *et al.*, 2004). Esses solos, na maioria das vezes medem de 2 a 5 hectares (SMITH, 1980), recobrimo principalmente os Latossolos e Argissolos (KÄMPF e KERN, 2005). Historicamente, as manchas de solo escura recebe a denominação de Terra Preta Arqueológica (TPA). Esse nome foi dado por causa da pedogênese da TPA, que é associada às atividades antrópicas de civilizações pré-colombianas (GLASER *et al.*, 2001; KERN, 1996; SCHAEFER *et al.*, 2004). Extraordinariamente, as TPA são reconhecidas por apresentarem em seus fragmentos cerâmicos e perfil de solo, antrópico, altas concentrações de fósforo. Esse fato tem sido objeto de vários estudos cujos resultados ainda não são conclusivos.

A deficiência de conhecimento em termos do ciclo do fósforo em TPA se deve à falta de consenso na metodologia de estudo de especiação de fósforo em solo. Todavia, na literatura são citados diversos trabalhos sobre a avaliação de fósforo em solo. Destacam-se os métodos de fracionamento, como aquele proposto por Chang e Jackson (1957) e as soluções extratoras, como Mehlich-1 (M1), Mehlich-3 (M3), Bray-1 (B1) e Olsen (OL) etc. O método de Chang e Jackson extrai as formas de fósforo inorgânico pelo fracionamento do fósforo fracamente ligado, ligado ao alumínio, ferro e cálcio.

Como a execução dos métodos de fracionamento de fósforo é complexa, métodos de extração mais simples foram sugeridos, destacando as soluções extratoras para o fósforo disponível (PIERZYNSKI, 2000). O M1 é o extrator mais citado na literatura (MEHLICH, 1953). Especificamente no caso do fósforo, o emprego do M1 visa solubilizar os compostos desse elemento no solo. O M1 não é recomendado na extração de fósforo em solos com altos

teores de cálcio (LARSEN, 1967; OLSEN e KHASAWNEH, 1980). Diferente da versão anterior, o M3 é um extrator multielementar, que utiliza o EDTA para imobilizar os micronutrientes por complexação (MEHLICH, 1984). Por sua vez, o método de B1, proposto por Bray e Kurtz (1945), também é utilizado para extrair o fósforo do solo. Os íons fluoretos formam um complexo forte com íons alumínio, liberando, assim, o fósforo ligado ao metal. O fósforo presente no solo na forma de fósforo ligado ao cálcio, também é extraído, com a precipitação de fluoreto de cálcio (KAMPRATH e WATSON, 1980). Ao contrário das soluções extratoras anteriores, o método desenvolvido por Olsen *et al.* (1954) é baseado em um valor de pH básico (~8,5). O princípio desse método é a liberação de fósforo ligado ao alumínio e cálcio, e fósforo orgânico pela elevação do valor de pH. Este método é indicado para determinação de fósforo em solos calcários. Neste caso, o íon carbonato atua substituindo o fósforo adsorvido no solo, além de reduzir a atividade do íon cálcio da solução do solo.

Os resultados obtidos sobre a fertilidade em TPA ainda são muitos incipientes o que motivou o desenvolvimento deste trabalho, cujo objetivo maior é aumentar o acervo de conhecimento acerca do fósforo. Nesse sentido, as concentrações de fósforo em TPA foram determinadas nas extrações de soluções de M1, M3, B1 e OL, bem como em extratos obtidos pelo fracionamento de Chang e Jackson. Estrategicamente, os resultados deste trabalho são apresentados em forma de artigos, organizados em capítulos.

No Capítulo 1 é apresentado um artigo de revisão abordando aspectos gerais do fósforo na TPA e de seus fragmentos cerâmicos arqueológicos. No Capítulo 2, os resultados da extração de fósforo em TPA e seus fragmentos cerâmicos arqueológicos, com uso dos extratores M1, M3, B1 e OL são discutidos. A conclusão mostra que a performance do extrator de fósforo depende da solução extratora e local de coleta, e que os fragmentos cerâmicos são uma importante fonte de reposição de fósforo para o solo. No Capítulo 3 é tratado o efeito dos extratores M1, M3, B1 e OL, sobre as formas de fosforo inorgânicas: fósforo fracamente ligado; ligado ao cálcio, ferro e alumínio, previstas na metodologia de Chang e Jackson. Nesse capítulo foi reportado as preferências de extrações de M1, M3, B1 e OL.

REFERÊNCIAS

AQUINO, R. E. de *et al.* Characteristics of color and iron oxides of clay fraction in Archeological Dark Earth in Apuí region, southern Amazonas. **Geoderma**, v. 262, p. 35–44, 2016.

BARROS, K. R. M. *et al.* Fracionamento químico da matéria orgânica e caracterização física de Terra Preta de Índio. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 55, n. 1, p. 44–51, 2012.

BRAY, R. H.; KURTZ, L. T. Determination of total, organic, and available forms of phosphorus in soils. **Soil Science**, v. 59, n. 1, p. 39–46, 1945.

CHANG, S. C.; JACKSON, M. L. Fractionation of soil phosphorus. **Soil Science**, v. 84, n. 2, p. 133–44, 1957.

COSTA, J. A. *et al.* **Geoquímica das Terras Pretas Amazônicas**, 2009. p. 162–71.

COSTA, M. L. *et al.* The ceramic artifacts in Archaeological Black Earth (Terra Preta) from lower Amazon region, Brazil: mineralogy. **Acta Amazonica**, v. 34, n. 2, p. 165–78, 2004.

GLASER, B. *et al.* The “Terra Preta” phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. **Naturwissenschaften**, v. 88, p. 37–41, 2001.

KÄMPF, N.; KERN, D. C. **O solo como registro da ocupação humana pré-histórica na Amazônia**. 2005. p. 277–320. Cap. IV.

KAMPRATH, E. J.; WATSON, M. E. **Conventional soil and tissue tests for assessing the phosphorus status of soils**. Alabama: Madison, 1980, p. 433–69.

KERN, D. C. **Geoquímica e pedogeoquímica de sítios arqueológicos com Terra Preta na floresta nacional de Caxiuanã (Portel-PA)**. 1996. 124p. Tese, Doutorado, Departamento de Geociência, Universidade Federal do Pará, Belém, 1996.

LARSEN, S. Soil phosphorus. **Adv. Agron**, v. 19, p. 151–210, 1967.

MEHLICH, A. **Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄ by North Carolina soil testing laboratoris**. Raleigh: University of North Carolina, 1953.

MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant: a modification of Mehlich 2 extractant. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 15, n. 12, p. 1409–16, dez. 1984.

OLSEN, S.R. *et al.* **Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate**. Washington DC: USDA, 1954. (Circular 939).

OLSEN, S. R.; KHASAWNEH, F. E. **Use and limitations of physical-chemical criteria for assessing the status of phosphorus in soils.** In: The role of phosphorus in agriculture. Madison: American Society of Agronomy, 1980. p. 361–410.

PIERZYNSKI, G.M. **Methods for phosphorus analysis for soils, sediments, residuals and waters.** Carolina do Norte: North Carolina State University, 2000. 102p (Bulletin n. 396).

SCHAEFER, C. E. G. R. *et al.* Micromorphology and electron microprobe analysis of phosphorus and potassium forms of an Indian Black Earth (IBE) Anthrosol from Western Amazonia. **Aust. J. Soil Res**, v. 24, p. 401–9, 2004.

SMITH, N. J. H. Anthrosols and human carrying capacity in Amazonia. **Annals of the Association of American Geographers**, v. 70, n. 4, p. 553–66, 1980.

**CAPÍTULO 1. UMA ABORDAGEM SOBRE FÓSFORO
EM TERRA PRETA ARQUEOLÓGICA**

UMA ABORDAGEM SOBRE FÓSFORO EM TERRA PRETA ARQUEOLÓGICA

Erasmus Sergio Ferreira Pessoa Junior, Genilson Pereira Santana.

RESUMO

A Terra Preta Arqueológica (TPA) é um Antrossolo altamente fértil, cujo entendimento de sua matriz, permite aprender sobre a cultura de civilizações antigas da Amazônia. Esse Antrossolo pode ser uma alternativa para agricultura de subsistência dos povos tradicionais, que habitam as planícies de toda a Amazônia Central. A TPA é conhecida por ter altas concentrações de fósforo e cálcio, dois importantes nutrientes do solo. Comumente, a literatura tem relatado vários dados sobre a concentração de fósforo em fragmentos cerâmicos arqueológicos e TPA. Os resultados relatados mostram diferentes temas, tais como a fertilidade, a concentração de fósforo em fragmentos cerâmicos, e outros. Nesta revisão, foi compilado uma lista de vários dados da literatura, destacando e discutindo o fósforo em TPA. A metodologia utilizada consistiu em pesquisar nas bases de dados Google Scholar, Scielo e Periódicos Capes, trabalhos sobre o fósforo em TPA. Os dados de fósforo em TPA foram a base para explicar as seguintes questões: i) sugerindo adsorção de fósforo em cerâmica arqueológica por cozimento dos alimentos; e ii) estimar a fertilidade usando os extratores Mehlich-1, Mehlich-3, resina de troca aniônica, citrato e Bray-1.

Palavras-Chave: Fragmentos cerâmicos arqueológicos; Mehlich; Fósforo biogênico; Amazônia.

ONE APPROACH TO PHOSPHORUS IN ARCHAEOLOGICAL BLACK EARTH

ABSTRACT

The Archaeological Black Earth (ABE) is a highly fertile Anthrosol whose understanding permits to learn from the culture of ancient Amazonian civilization. Today ABE is the basis of the subsistence farming traditional peoples that inhabited the plains and lowlands in throughout central Amazonia. ABE has been knowledge by high concentrations of phosphorus and calcium, two important nutrient of soils. Commonly, the literature has reported several data about the phosphorus concentration into archaeological fragment ceramics and ABE. The results reported to show different subjects, such as fertility, phosphorus concentration into fragment ceramics, and other. In this review, an extensive list of various data compiled from literature has presented along with highlighting and discussing for phosphorus in ABE. The method consisted of survey in the databases Google Scholar, Scielo and Periódicos Capes, data reported about phosphorus into ABE. The phosphorus data in ABE were the basis the following issues: i) suggesting phosphorus adsorption into archaeological ceramic by food cooking; and ii) estimating the fertility using the extractants Mehlich-1, Mehlich-3, anionic exchangeable resin, citrate and Bray-1.

Key-word: Archaeological fragment ceramics; Mehlich; Biogenic phosphorus; Amazon.

1.1. INTRODUÇÃO

A maioria dos solos Amazônicos possuem baixa fertilidade. Entretanto, na região amazônica existem várias manchas de Antrossolo com elevada fertilidade, denominadas regionalmente de TPA (SCHAEFER *et al.*, 2004; SCHMIDT *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2012). As TPA geralmente são encontradas em Terra Firme ao longo das margens dos rios Amazônicos (LIMA *et al.*, 2002). A sua gênese é associada ao descarte de resto de alimentos (como, espinhas de peixes, animais silvestres, etc.) e ossos humanos, no entorno das antigas aldeias indígenas (GLASER e BIRK, 2012; SMITH, 1980).

Essa afirmação tem como base a existência de altas quantidades de carbono principalmente no horizonte antrópico do solo (GLASER *et al.*, 2001; MAJOR *et al.*, 2005). Cerca de 90% do carbono presente em TPA está contido nas frações silte e argila (GLASER *et al.*, 2000), conferindo a esse solo níveis de carbono três vezes maior que outros solos da Amazônia (GLASER, 2007). Os ácidos húmicos são um dos componentes importantes na TPA, pois exerce o papel de manter a fertilidade desses solos (NOVOTNY *et al.*, 2007). Outra característica da TPA é a alta quantidade de nutrientes, principalmente o fósforo e cálcio (GERMAN, 2003). Em geral, o fósforo em TPA é aproximadamente 10 vezes maior que os outros solos Amazônicos, inclusive esse elemento é considerado um limitante para os ecossistemas da região (GERMAN, 2004). O fósforo varia consideravelmente no perfil da TPA (COSTA e KERN, 1999; FOSS, 2005), essa característica servem de base para explicar a presença de antigas civilizações indígenas da região Amazônica, nas várias estratificações do perfil antrópico (FOSS, 2005; SCHMIDT e HECKENBERGER, 2009).

A alta concentração de fósforo em TPA motiva estudos para estimar a sua exploração de forma racional. É possível estimar o fósforo pela digestão total (LEHMANN *et al.*, 2004; MOREIRA, 2007; MOREIRA *et al.*, 2009), com extratores químicos (SPARKS, 1996) ou resina de troca aniônica (BRASIL e MURAOKA, 1997; HOLANDA *et al.*, 1995). Ainda não há um consenso acerca da melhor opção para estimar o fósforo na TPA. A explicação está no fato de que a simples determinação de um elemento no solo nem sempre indica a sua disponibilidade para plantas. Portanto, é importante verificar qual o método de extração de fósforo pode ser recomendado para um solo.

Comumente, a estimativa de fósforo em solo brasileiro é feita com o uso de extratores e mais recentemente com resina. Esse fato ocorre por causa da inexistência de uma

recomendação que seja adequada às diversas classes de solos existente no Brasil. Por isso, é bastante comum encontrar o uso de diferentes extratores de fósforo cuja principal característica seja uma diferenciação nos resultados encontrados.

Particularmente para as TPA ainda não existe uma recomendação específica. Nesse sentido, a presente revisão tem como objetivo abordar e discutir os resultados referentes ao fósforo em TPA e assim contribuir para subsidiar os estudos sobre a fertilidade desse antrossolo que compõem a paisagem Amazônica.

1.2. METODOLOGIA

Neste trabalho foi feito um levantamento bibliográfico no período 1980 a 2016 sobre o uso dos extratores Mehlich-1 (M1), Mehlich-3 (M3), Bray-1 (B1) e Olsen (OL) para estimativa de fósforo no solo. O foco principal do levantamento bibliográfico foi buscar trabalhos que tratassem do uso dos quatro extratores como método de extração na determinação do fósforo. A busca foi feita nas bases Google Acadêmico, Scielo e Periódico CAPES, com as seguintes palavras-chave: fósforo; métodos de extração de fósforo; fósforo inorgânico; Mehlich; Bray; Olsen; Terra Preta; Terra Preta de Índio; Terra Preta Arqueológica; phosphorus; phosphate; extractable phosphorus; soil test phosphorus; phosphorus fractionation; Archaeological Black Earth; Archaeological Dark Earth; Indian Black Earth. Com essas palavras-chave foram encontrados 149 trabalhos, entre eles artigos, dissertações, teses, monografia, livros, capítulos de livros e resumos expandidos. Foram escolhidos 66 trabalhos, sendo que a maior parte dos artigos selecionados reportavam sobre a pedogênese das TPA, caracterização da TPA e fragmentos cerâmicos e a avaliação da fertilidade do solo. Vale ressaltar que os trabalhos selecionados foram escritos em português e inglês.

1.3. FÓSFORO NA TERRA PRETA ARQUEOLÓGICA

A questão do fósforo em sítios de TPA tem como principal desafio mostrar que sua origem é basicamente um produto da mineralização da matéria orgânica. Para explicar a presença de fósforo em TPA são utilizadas duas hipóteses. A primeira tem relação ao fósforo encontrado em fragmentos cerâmicos e a outra pela decomposição de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ (hidroxiapatita). Isso ocorre devido ao fato de ser comum em cerâmicas antigas observar contaminações por fósforo durante a sua confecção (MARITAN e MAZZOLI, 2004). A outra forma da presença de fósforo em cerâmica antiga está relacionada ao seu uso doméstico. Teores

de fósforo em fragmento cerâmicos podem ser atribuídos ao próprio cotidiano de civilizações antigas. Durante processo de cozimentos de alimentos o fósforo pode ser perfeitamente adsorvido por cargas superficiais comumente existente em argilominerais ou mesmo por adsorções físicas (COSTA *et al.*, 2004a, 2011; RODRIGUES *et al.*, 2015; RODRIGUES e COSTA, 2016). Um dos argumentos que reforça a questão da origem alimentar do fósforo está em valores negativos de correlações lineares com Al_2O_3 (SILVA *et al.*, 2012).

Dependendo do sítio arqueológico é possível relatar diversos valores de fósforo na forma de P_2O_5 . Supõe-se que esse fósforo esteja associado ao alumínio no caso dos fragmentos cerâmicos (COSTA *et al.*, 2011). Outra hipótese da fixação do P_2O_5 é sua adsorção por óxidos de ferro, como o Fe_2O_3 . Esperar-se-ia que o fósforo estivesse associado ao cálcio, mas em cerâmicas antigas isso não acontece devido à falta de cristalinização (COSTA *et al.*, 2004b), entretanto na matriz cerâmica é recorrente encontrar agregados de fósforo e cálcio.

A Tabela 1.1 mostra os valores de fósforo total de TPA distribuídos nos Estados do Amazonas e Pará. O valor médio da literatura foi de 3321,00 mg kg^{-1} de fósforo total. As quantidades também variam com valores mínimos e máximos de 68,60 mg kg^{-1} (Sítio do Rio Urubú, Município do Rio Preto da Eva) e 13870,0 mg kg^{-1} (sítio Hatahara, Município de Iranduba) respectivamente, apresentando um coeficiente de variação de 128,9%.

Tabela 1.1 - Valores das concentrações de fósforo total em TPA da literatura

Município	Sítio	Fósforo total (mg kg^{-1})			Referência
		Min.	Max.	\bar{x}	
*Rio Preto da Eva	Jiquitaia	1800,50	2043,00	1921,80 (n=2)	Souza <i>et al.</i> (2009)
*Manacapuru	Laranjal	1001,10	3005,10	2003,10 (n=2)	
*Iranduba	Hatahara	3070,00	13870,00	8580,00 (n=3)	Lima <i>et al.</i> (2002)
**Melgaço	Manduquinha	943,00	8877,00	3000,80 (n=4)	Costa e Kern, (1999)
**Água azul do Norte e Orilândia do Norte	Onça Puma 3	1518,00	2147,00	1869,80 (n=4)	Garcia <i>et al.</i> (2015)

*Amazonas; **Pará; \bar{x} = Média aritmética; n = Número de análises.

A variabilidade dos teores de fósforo é atribuída a intensidade de incorporação de detritos, feita pelos povos antigos da região Amazônica (RODRIGUES *et al.*, 2015; ROOSEVELT, 2013; SANTOS *et al.*, 2013). O fósforo tem sido associado a microfragmentos de ossos de animais e humanos bem como espinhas de peixes (FOSS, 2005; LIMA *et al.*, 2002; SCHAEFER *et al.*, 2004; SOUZA *et al.*, 2009). Todavia resultados de análises físicas como a

difração de raios X, devido ao tamanho de partículas, não mostram o fósforo ligado ao cálcio (COSTA *et al.*, 2004b; SCHAEFER *et al.*, 2004). Por outro lado, o tratamento químico seletivo sugere a existência dessa associação (SOUZA *et al.*, 2009). Não pode ser descartado que o fósforo no solo esteja com baixa cristalinidade ou mesmo amorfo (LIMA *et al.*, 2002). Os autores ainda não encontraram a presença de fosfatos cristalino para provar a existência de hidroxiapatita na TPA e/ou nos seus fragmentos cerâmicos. Portanto, o fósforo presente em TPA se encontra na fração facilmente trocável, principalmente nos horizontes A₁ e A₂ (COSTA e KERN, 1999).

1.4. EXTRATORES DE FÓSFORO USADOS EM TPA

Em termos gerais não existem estudos específicos sobre o fósforo em TPA. A grande maioria dos dados obtidos, fazem parte dos resultados de caracterização de solos dos estados do Amazonas e Pará. A Tabela 1.2 mostra uma síntese dos resultados relativos ao fósforo em TPA, com o uso do M1. Dentre as estimativas de fósforo cerca de 76,6% foram obtidas com esse extrator. O conjunto de resultados obtidos com M1 mostra que a menor quantidade de fósforo obtida foi de 1,00 mg kg⁻¹, para o sítio de Roda de Fogo, Rio Preto da Eva, Amazonas (SOARES, 2007). O maior valor obtido foi em Anori, na quantidade de 2761,00 mg kg⁻¹ de fósforo em uma TPA da Comunidade Santo Antônio (MACEDO, 2009). Um valor médio de 284,90 mg kg⁻¹ de fósforo, foi obtido para 140 análises das TPA dos Estados do Amazonas e Pará. Os valores apresentados mostram que as TPA apresentam teores de fósforo acima da média de outras classes de solos ocorrentes da Amazônia (KÄMPF *et al.* 2003 e KÄMPF e KERN, 2005).

O restante das estimativas de fósforo em TPA foi feito com M3, B1, ácido cítrico e resina trocadora de íons. O B1 só foi utilizado em um estudo de TPA na Colômbia, apresentando um valor de 71,00 mg kg⁻¹ de fósforo no solo (EDEN *et al.*, 1984). A Solução de ácido cítrico foi utilizada por Macedo (2009), e nesse estudo foi mostrado que as TPA de várzea (Manacapuru e Anori) apresentaram a média da concentração de fósforo de 176,2 mg kg⁻¹. No caso da resina encontrou-se quantidades de fósforo de 6,09 a 432,00 mg kg⁻¹, com média de 151,20 mg kg⁻¹ (AQUINO *et al.*, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2015; SANTOS *et al.*, 2013). O M3 utilizado na região de Iranduba, Amazonas, teve valores de 173,00 a 1991,00 mg kg⁻¹ (LIMA *et al.*, 2002). Esse extrator também foi usado para explicar a possibilidade da formação de camadas do perfil antrópico em função da densidade populacional do homem pré-colombiana.

Rebellato (2007), sugere que a alteração na concentração de fósforo se deve ao uso intenso de atividades domésticas ou cerimoniais.

Os resultados obtidos dos extratores de fósforo geram uma série de interpretações. De modo geral, pode-se dividir as interpretações em variabilidade e depleção da quantidade de fósforo. A variabilidade de fósforo de TPA pode ser consequência de vários fatores: i) a localização, haja vista que nos sítios localizados nas proximidades dos rios de água barrenta, são mais férteis quando comparados com os localizados às margens dos rios de águas escuras ou claras (LIMA *et al.*, 2002); ii) uso agrícola intensivo atual, às perdas por erosão superficial (os produtores não fazem nenhuma prática de manejo de conservação do solo) (MOREIRA, 2007); iii) abandono temporário do sítio, mudança do tamanho da população indígena, período de residência nas localidades e forma de subsistência (SJOBERG, 1976).

Mesmo se tratando de um solo com altos teores de fósforo total e disponível, as TPA podem ser passíveis a depleção deste nutriente nas camadas superiores devido à mobilidade de suas formas para camadas inferiores (SANCHEZ e LOGAN, 1992). Tal fato também foi observado por Kern (1996) e Costa (2002), nos horizontes A e B, evidenciando a transferência de fósforo das camadas superiores para as inferiores do solo.

1.5. DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que o fósforo presente nas TPA tem como principal origem a decomposição de compostos orgânicos de restos de alimentos e ossos. Sem ter a identificação cristalina das formas de fósforo é consensual que a hidroxiapatita é uma fonte potencial desse elemento. Essa afirmação tem como sustentação dados de micrografias e resultados de análises químicas da fração total e de extratos de TPA. É interessante afirmar que os objetivos dos estudos envolvendo o fósforo, sustentam o papel de civilizações antigas da Amazônia na pedogênese da TPA.

Nesta revisão ficou claro que o fósforo está presente nas TPA em altas quantidades, e com uma variabilidade muito grande, em um mesmo sítio arqueológico ou mesmo em sítios diferentes. Uma questão ainda não esclarecida está no uso do método mais adequado para estimar o fósforo na TPA. A impressão dada ao realizar a busca dos métodos utilizados é que não existe uma certeza no processo de escolha. Tudo indica que os métodos que são utilizados

estão baseados na praticidade da extração, economia de materiais e reagentes, ou mesmo na rotina do laboratório onde foi feita a determinação do fósforo disponível.

Nesse contexto ainda falta estudos mais apurados para estabelecer qual o melhor método. A fertilidade das TPA precisa ser avaliada com maior critério. Essa afirmação tem como base a própria complexidade do solo e sua relação com as plantas. Ao que parece o uso de resinas vem ganhando destaque na literatura, mas mesmo assim, não é garantia de ser adequado às TPA. Van Raij (1998) mostrou que a resina não é adequada para determinados solos.

Apesar de amplamente utilizado nas análises químicas de fósforo em TPA, o uso do M1 é perfeitamente questionável. Existe um consenso de que esse método não é recomendado para ser usado em solos ácidos e com alto teor de cálcio (PIERZYNSKI, 2000). A própria afirmação de que nas TPA, o fósforo tem como origem majoritária da hidroxiapatita e, portanto, rico em cálcio colocam os resultados obtidos por M1 em questionamento. Embora, exista uma literatura se baseando na correlação com o Zn, para justificar o uso do M1, mesmo assim as concentrações de fósforo disponível são super e/ou subestimadas pelo M1.

No que se refere a interpretação da fertilidade da TPA os resultados obtidos por M1 não são adequados para predizer os seguintes aspectos relacionados ao fósforo: i) determinar um índice para estimar a fertilização do fósforo; ii) em termos econômicos qual a melhor resposta de dosagem de fósforo e iii) qual o tempo mínimo de exploração da TPA em termos de fósforo. Em princípio, a estimativa de fósforo em TPA por um extrator deve extrair o fósforo disponível ou uma quantidade proporcional a absorção das plantas cultivadas em solos com diferentes características químicas e mineralógicas. O teste de fósforo no solo deve ser rápido e preciso. Para isso, o extrator deve detectar com precisão as diferenças nas concentrações de fósforo no solo, causadas pela adubação.

1.6. CONCLUSÕES

Nesta revisão ficou demonstrado que os fragmentos cerâmicos da TPA devem ser considerados como uma fonte importante de fósforo. Todavia, os trabalhos publicados até o momento não estimam a disponibilidade do fósforo nos fragmentos com o uso dos extratores químicos.

Em termos de avaliação de fósforo em TPA, o M1 é o extrator mais utilizado. As quantidades de fósforo estimadas por esse extrator variam consideravelmente no mesmo sítio ou em sítios diferentes. De modo geral, os trabalhos não correlacionam com outros métodos de extração.

REFERÊNCIAS

AQUINO, R. E. de *et al.* Characteristics of color and iron oxides of clay fraction in Archeological Dark Earth in Apuí region, southern Amazonas. **Geoderma**, v. 262, p. 35–44, 2016.

BARROS, K. R. M. *et al.* Fracionamento químico da matéria orgânica e caracterização física de Terra Preta de Índio. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 55, n. 1, p. 44–51, 2012.

BRASIL, E. C.; MURAOKA, T. Extratores de fósforo em solos da Amazônia tratados com fertilizantes fosfatados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 21, n. 1, p. 599–606, 1997.

CAMPOS, M. C. C. *et al.* Caracterização e classificação de Terras Pretas Arqueológicas na Região do Médio Rio Madeira. **Bragantia**, v. 70, n. 3, p. 598–609, 2011.

CAMPOS, M. C. C. *et al.* Caracterização física e química de Terras Pretas Arqueológicas e de solos não antropogênicos na região de Manicoré, Amazonas. **Revista Agro@ambiente**, v. 6, n. 2, p. 102–9, 2012.

CANNAVAN, F. **Diversidade das comunidades bacterianas em solo de Terra Preta Antropogênica da Amazônia Central e Ocidental**. 2007. 115p. Tese, Doutorado, Universidade de São Paulo, 2007.

COSTA, M. L.; KERN, D. C. Geochemical signatures of tropical soils with Archaeological Black Earth in the Amazon, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 66, p. 369–85, 1999.

COSTA, J. A. **Caracterização e classificação dos solos e dos ambientes da Estação Científica Ferreira Penna, Caxiuanã, Pará**. 2002. 62p. Dissertação, Mestrado, Faculdade de Ciências Agrárias do Pará, Belém, 2002.

COSTA, M. L. da *et al.* The ceramic artifacts in Archaeological Black Earth (Terra Preta) from lower Amazon region, Brazil: Mineralogy. **Acta Amazônica**, v. 34, n. 2, p. 165–78, 2004a.

COSTA, M. L. da *et al.* The ceramic artifacts in Archaeological Black Earth (Terra Preta) from Lower Amazon Region, Brazil: chemistry and geochemical evolution. **Acta Amazonica**, v. 34, n. 3, p. 375–86, 2004b.

COSTA, M. L. da *et al.* Mineralogia e química de fragmentos cerâmicos arqueológicos em sítios com Terra Preta da Amazônia Colombiana. **Revista Escola de Minas**, v. 64, n. 1, p. 17–23, 2011.

CUNHA, T. J. F. **Ácidos húmicos de solos escuros da Amazônia (Terra Preta de Índio)**. 2005, 138p. Tese, Doutorado em Ciência e Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2005.

EDEN, M. J. *et al.* Terra Preta soils and their archaeological context in the Caqueta Basin of Southeast Colombia. **American Antiquity**, v. 49, n. 1, p. 125–40, 1984.

FALCÃO, N. P. de S.; BORGES, L. F. Efeito da fertilidade de Terra Preta de Índio da Amazônia Central no estado nutricional e na produtividade do mamão hawaí (*Carica papaya L.*). **Acta Amazônica**, v. 36, n. 4, p. 401–6, 2006.

FOSS, J. E. Amazonian Dark Earths. **Soil Sci.** v. 170, 222–3, 2005.

GARCIA, L.; COSTA, J. A.; KERN, D. C. Caracterização de solos com Terra Preta: estudo de caso em um sítio Tupi-guarani pré-colonial da Amazônia Oriental. **Revista de arqueologia**, v. 28, n. 1, p. 52–81, 2015.

GERMAN, L. A. Ecological praxis and black water ecosystems: a case study from the Brazilian Amazon. **Human Ecology**, v. 32, n. 6, p. 653–83, 2004.

GERMAN, L. A. Historical contingencies in the coevolution of environment and livelihood: contributions to the debate on Amazonian Black Earth. **Geoderma**, v. 111, n. 3-4, p. 307–31, 2003.

GLASER, B. *et al.* Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. **Organic Geochemistry**, v. 31, n. 7-8, p. 669–78, 2000.

GLASER, B. *et al.* The “Terra Preta” phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. **Naturwissenschaften**, v. 88, n. 1, p. 37–41, 2001.

GLASER, B. Prehistorically modified soils of Central Amazonia: a model for sustainable agriculture in the twenty-first century prehistorically modified soils of Central Amazonia: a model for sustainable agriculture in the twenty-first century. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, v. 362, n. February, p. 187–96, 2007.

GLASER, B.; BIRK, J. J. State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (Terra Preta de Índio). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 82, p. 39–51, abr. 2012.

HOLANDA, J. S. *et al.* Eficiência de extratores de fósforo para um solo adubado com fosfatos e cultivado com arroz. **Scientia Agricola**, v. 52, n. 3, p. 561–568, 1995.

KAMPF, N. *et al.* **Classification of Amazonian Dark Earths and other ancient anthropic soils**. Springer, 2003. p. 77–102. Cap. V.

KÄMPF, N.; KERN, D. C. **O solo como registro da ocupação humana pré-histórica na Amazônia**. 2005. p. 277–320. Cap. IV.

KERN, D. C.; KÄMPF, N. O efeito de antigos assentamentos indígenas na formação de solos com terra preta arqueológica na Região de Oriximiná-PA. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 13, p. 219–25, 1989.

KERN, D. C. **Geoquímica e pedogeoquímica de sítios arqueológicos com Terra Preta na floresta nacional de Caxiuanã (Portel-PA)**. 1996. 124p. Tese, Doutorado, Departamento de Geociência, Universidade Federal do Pará, Belém, 1996.

LEHMANN, J. *et al.* **Sequential P fractionation of relict Anthropogenic Dark Earths of Amazonia**. New York: Springer, 2004. p. 113–124. Cap VIII.

LEMOS, V. P. *et al.* Nutrients in Amazonian Black Earth from Caxiuanã Region. **J Braz Chem Soc**. v. 22, n. 4, p. 772–9, 2011.

LIMA, H. N. *et al.* Pedogenesis and pre-Colombian land use of “Terra Preta Anthrosols” (“Indian black earth”) of Western Amazonia. **Geoderma**. v. 110, p. 1–17, 2002.

LIMA, H. N. *et al.* Dinâmica da mobilização de elementos em solos da Amazônia submetidos à inundação. **Acta Amazonica**. v. 35, n. 3, p. 317–30, 2005.

MACEDO, R. S. **Atributos físicos, químicos e mineralógicos de solos com horizonte antrópico (Terra Preta de Índio) em áreas de várzea do Rio Solimões, AM.** 2009, 77p. Dissertação, Metrado em Agronomia Tropical, Universidade Federal do Amazonas; Manaus, 2009.

MACEDO, R. S. **Pedogênese e indicadores pedoarqueológicos em Terra Preta de Índio no município de Iranduba - AM.** 2014, 184p. Tese, Doutorado em Ciência, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2014.

MAJOR, J. *et al.* Weed dynamics on Amazonian Dark Earth and adjacent soils of Brazil. **Agric Ecosyst Environ**. v. 111, p. 1–12, 2005.

MARITAN L, MAZZOLI C. Phosphates in archaeological finds: Implications for environmental conditions of burial. **Archaeometry**. v. 46, p. 673–83, 2004.

MOREIRA, A. Fertilidade, matéria orgânica e substâncias húmicas em solos antropogênicos da Amazônia ocidental. **Bragantia**. v. 66, p. 307–315, 2007.

MOREIRA A.; TEIXEIRA, W. G.; MARTINS, G. C. Extratores e disponibilidade de micronutrientes em Terra Preta de Índio da Amazônia Central. **Rev Cienc del Suelo**. v. 27, n. 1, p. 127–34, 2009.

NEVES JUNIOR, A. F. **Qualidade física de solos com horizonte antrópico (Terra Preta de Índio) na Amazônia Central.** 2008. 93 p. Tese, Doutorado em Agronomia, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

NOVOTNY, E. H. *et al.* Studies of the compositions of humic acids from Amazonian Dark Earth soils. **Environ Sci Technol**. v. 41, p. 400–5, 2007.

OLIVEIRA, I. A, *et al.* Spacial variability and sampling density of chemical attributes in Archaeological Black Earth and native forest soil in Manicoré, AM. **Floresta**. v. 44, n. 4, 735–46, 2014.

OLIVEIRA, I. A, *et al.* Characterization of soils under different land uses in the Southern Region of the Amazonas. **Acta Amazonia**. v. 45, n. 1, p. 2–12, 2015.

PIERZYNSKI, G.M. **Methods for phosphorus analysis for soils, sediments, residuals and waters**. Carolina do Norte: North Carolina State University, 2000. 102p (Bulletin n. 396).

REBELLATO, L. **Interpretando a variabilidade cerâmica e as assinaturas químicas e físicas do solo no sítio arqueológico Hatahara - AM**. 2007. 197p. Dissertação, Mestrado em Arqueologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

RODRIGUES, S. F. S. *et al.* Pre-historic production of ceramics in the Amazon: provenience, raw materials, and firing temperatures. **Appl Clay Sci**. v. 107, p. 145–55, 2015.

RODRIGUES, S. F. S.; COSTA, M. L. Phosphorus in archeological ceramics as evidence of the use of pots for cooking food. **Appl Clay Sci**. v. 123, p. 224-31, 2016.

ROOSEVELT, A. C. The Amazon and the Anthropocene: 13,000 years of human influence in a tropical rainforest. **Anthropocene**. v. 4, p. 69–87, 2013.

SANCHEZ, P. A.; LOGAN, T. J. **Myths and science about the chemistry and fertility of soils in the tropics**. SSSA Special Publication, Myths and Science of Soils of the Tropics. 1992. v. 29, p. 35–46.

SANTOS, L. A. C. *et al.* Caracterização de Terras Pretas Arqueológicas no Sul do Estado do Amazonas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 37. n. 6, p. 825–36, 2013.

SCHAEFER, C. E. G. R. *et al.* Micromorphology and electron microprobe analysis of phosphorus and potassium forms of an Indian Black Earth (IBE) Anthrosol from Western Amazonia. **Aust J Soil Res**. v. 42, n. 4, p. 401–9, 2004.

SCHMIDT, M. J.; HECKENBERGER, M. J. Amerindian anthrosols: Amazonian Dark Earth Formation in the Upper Xingu. In: WOODS, W. I.; TEIXEIRA, W.; LEHMANN, J.; STEINER, C.; WINKLERPRINS, A. M. G. A.; REBELLATO, L. (Eds.). **Amazônian Dark Earths: Wim Sombroek's vision**. New York: Springer, 2009. p. 163-191.

SCHMIDT, M. J. *et al.* Dark Earths and the human built landscape in Amazonia: a widespread pattern of anthrosol formation. **J Archaeol Sci**. v. 42, p. 152–65, february, 2014.

SILVA, A. K. T. *et al.* Mineralogia e geoquímica de perfis de solo com Terra Preta Arqueológica de Bom Jesus do Tocantins, sudeste da Amazônia. **Acta Amazonas**. v. 42, n. 4, p. 477–90, 2012.

SJOBERG, A. Phosphate Analysis of Anthropic Soils. **J F Archaeol**. v. 3, n. 4, p. 447–54, 1976.

SMITH, N. J. H. Anthrosols and human carrying capacity in Amazonia. **Annals of the Association of American Geographers**, v. 70, n. 4, p. 553–66, 1980.

SOARES, R. **Agregação e distribuição da matéria orgânica em solos de Terra Preta de Índio da Amazônia Central**. 2007. 100p. Dissertação, Mestrado em Geociências, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2007.

SOUZA, K. W. *et al.* Phosphorous forms in cultivated Indian Black Earth (Anthrosols) of varying texture in the Brazilian Amazon. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 33, n. 1, p. 1347–55, 2009.

SOUZA, K. W. **Gênese, mineralogia, micromorfologia e formas de fósforo em Arqueo-Antropossolos da várzea do Rio Amazonas**. 2011. 247p. Tese, Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa; Viçosa, 2011.

SPARKS, D. L. **Methods of Soil Analysis Part 3: Chemical Methods** Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madison, WI, 1996.

VAN RAIJ, B. Bioavailable tests: alternatives to standard soil extractions. **Commun Soil Sci Plant Anal**. v.29, n. 11-14, p. 1553–70, 1998.

Tabela 1.2 - Quantidades de fósforo disponível em solos de TPA com o uso do extrator Mehlich-1.

Município	Sítio	Fósforo disponível (mg kg ⁻¹)				Referências
		Min.	Max.	\bar{x}	Desvpad	
*Alto Solimões	NE	66,00	676,00	449,92 (n=3)	334,23	
*Anori	Santo Antônio	599,00	2761,00	1391,33 (n=3)	1191,03	
*Apuí	NE	23,00	227,00	115,33 (n=3)	103,35	
*Barreirinha	NE	-	-	264,40 (n=1)	-	
*Careiro da Várzea	São João Batista	64,10	118,30	98,17 (n=3)	29,67	
*Coari	Lauro Sodré; Tauãna; Aranaí	111,00	1678,00	649,54 (n=5)	619,36	
*Codajás	Matrinchã; Ena; Taracuaá	11,50	1735,00	502,28 (n=4)	823,83	(CUNHA, 2005; FALCÃO; BORGES, 2006; LIMA <i>et al.</i> , 2005; MACEDO, 2009, 2014; MOREIRA, 2007; NEVES JUNIOR, 2008; SMITH, 1980; SOUZA <i>et al.</i> , 2009; SOUZA, 2011)
*Humaitá	NE	235,00	267,00	251,00 (n=2)	22,63	
*Iranduba	Hatahara; Açutuba; Caldeirão; Cavalcante	9,20	1365,00	355,20 (n=13)	417,15	
*Itacoatiara	Rio Amazonas; Lago de Terra Preta; Logo batista	144,08	522,20	273,02 (n=3)	215,81	
*Itapiranga	Lago de Maduba; Paraná de Silveis; Terra Nova	66,80	675,90	450,13 (n=3)	333,72	
*Manacapuru	Costa do Laranjal; Serra Baixa; Estrada Manacapuru-Cacau Pereira (km 4, 5 e 6); Costa do Marrecão; Costa do Paratarí; São Francisco; Paruá; Mangueira; Samaúma; Repartimento	1,14	1433,00	327,34 (n=19)	394,28	

NE = Nome do sítio ou local não especificado; Desvpad = Desvio padrão; \bar{x} = Média aritmética; n = Número de análises; * Amazonas.

Continuação da Tabela 1.2

Município	Sítio	Fósforo disponível (mg kg ⁻¹)				Referências
		Min.	Max.	\bar{x}	Desvpad	
*Manaus	Praia Dourada; Tapurucuara; Ponta das Lages; Estrada da Ponta Negra; Bairro Aleixo	2,27	164,20	74,26 (n=6)	75,31	
*Manicoré	Comunidade de Santo Antônio; Comunidade de Santo Antônio do Matupiri	26,00	547,00	178,83 (n=6)	190,54	
*Novo Aripuanã	NE	337,00	130,00	15,00 (n=4)	133,29	
*Parintins	Caburí	-	-	939,60 (n=1)	-	
*Presidente Figueiredo	Balbina	15,00	17,00	16,00 (n=2)	1,41	
*Rio Preto da Eva	Roda de Fogo; Rio Urubú; Jiquitáia	1,00	361,00	141,83 (n=12)	126,88	(BARROS <i>et al.</i> , 2012; CAMPOS <i>et al.</i> , 2011, 2012; CANNAPAN, 2007;
*Urucurituba	Itapeaçu	-	-	292,40 (n=1)	-	CUNHA, 2005; KERN e KÄMPF, 1989; LEMOS <i>et al.</i> , 2011;
**Altamira-Itaituba	Transamazônica	2,14	63,96	28,22 (n=6)	27,89	OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2014; SILVA <i>et al.</i> , 2012; SMITH, 1980; SOARES, 2007; SOUZA <i>et al.</i> , 2009)
**Altamira-Marabá	Transamazônica	-	-	1,79 (n=1)	-	
**Bom Jesus do Tocantins	NE	3,00	20,00	9,00 (n=3)	9,54	
**Itaituba	Rio Tapajós	-	-	15,28 (n=1)	-	
**Itapuranga	Rio Tocantins	-	-	388,57 (n=1)	-	
**Melgaço	Mina I; Mina II; Manduquinha; Ilha da Terra	15,79	637,70	283,32 (n=29)	190,17	
**Mirituba	Rio Tapajós	-	-	73,79 (n=1)	-	
**Missão	Rio Xungu	-	-	209,57 (n=1)	-	
**Oriximinã	Cochoeira Porteira	-	-	321,00 (n=1)	-	

NE = Nome do sítio ou local não especificado; Desvpad = Desvio padrão; \bar{x} = Média aritmética; n = Número de análises. * Amazonas; ** Pará

CAPÍTULO 2. ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE FÓSFORO EM TERRA PRETA ARQUEOLÓGICA

ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE FÓSFORO EM TERRA PRETA ARQUEOLÓGICA

Erasmio Sergio Ferreira Pessoa Junior, Genilson Pereira Santana

RESUMO

A Terra Preta Arqueológica (TPA), comumente encontrada na Amazônia Central, é um Antrossolo com a alta ocorrência de fragmentos cerâmicos e elevadas concentrações de fósforo. Essa classe de solo representa um importante registro da ocupação humana e do sistema do uso dos solos por populações pré-colombianas da Amazônia. As soluções extratoras de Mehlich -1 (M1), Mehlich-3 (M3), Bray-1 (B1) e Olsen (OL) foram utilizadas para extrair o fósforo do solo e seus fragmentos cerâmicos arqueológicos (FCA), a fim de evitar possíveis erros de interpretação na extração de fósforo em TPA. Foram coletadas amostras de solo e FCA na profundidade de 0 - 20 cm em oito locais TPA, da Mesorregião do Centro Amazonense: Manaus, Parintins, Itacoatiara e Barreirinha. Para estimar a concentração de fósforo extraído de solos de TPA (frações < 2 mm), dos FCA e FCA em pó, foi usada a espectroscopia UV - Vis e o método de molibdato de amônio. As quantidades de fósforo obtidas pelos extratores M1, M3, B1 e OL, variaram tanto em função extrator quanto com o sítio de TPA. Esse fato, permitiu classificar os sítios de TPA em três grupos segundo as similaridades de extração. Geralmente, os fragmentos cerâmicos não são considerados como um componente no estudo da fertilidade do solo, entretanto os resultados mostraram que os FCA são uma importante fonte de fósforo em TPA.

Palavras-chave: Análise do solo; Procedimento de extração; Fragmento cerâmico arqueológico.

STUDY OF THE EXTRACTABLE PHOSPHORUS IN THE ARCHAEOLOGICAL BLACK EARTH

ABSTRACT

Archaeological Black Earth (ABE), an Anthrosol commonly found in several areas from central Amazonia, is an important register of the ancient human occupation in Amazonian region. ABE is knowledge by high concentration of nutrients, mainly phosphorus and calcium besides fragments of ceramic relic (CRF). Due to lack of a standard method for phosphorus estimating, this work developed a comparative study using to the following Mehlich (M1), Mehlich-3 (M3), Bray-1 (B1), and Olsen (OL) solutions in ABE and its CRF. We collected the ABE and CRF samples in 0 - 20 cm depth in eight archaeological sites in Manaus, Parintins, Itacoatiara, and Barreirinha (Amazonas, Brazil). The performances of the extractants were compared through phosphate concentrations obtained in ABE (fraction <2mm) and CRF powder by ammonium molybdate method. The phosphorus contained in M1, M3, B1, and OL extracts permit divide the ABE site into three groups. The phosphate concentrations into M1, M3, B1, and OL extracts suggested differences phosphorus availability according to ABE site. Generally, ancient ceramics have been a component disregarded to evaluate the soil fertilization, but our results showed the CRF as an important source of phosphorus in ABE.

Keywords: Soil analysis; Extraction procedure; Archaeological ceramic fragments.

2.1. INTRODUÇÃO

Na bacia Amazônica, no contexto de uma paisagem de solos com baixa fertilidade, também ocorrem a presença da TPA, que são solos férteis de origem pré-colombiana. Apesar de inúmeros estudos sobre a pedogênese em sítios arqueológicos, muitas questões ainda não foram elucidadas, no que se refere as atividades humanas do passado (WALKINGTON, 2010). As TPA são caracterizadas pelas altas quantidades de matéria orgânica, nutrientes (BIRK *et al.*, 2011) e FCA distribuídos no perfil antrópico. Essas características marcantes sustentam a teoria da pedogênese da TPA, bem como as evidências da ocupação ameríndia em toda a região Amazônica. As TPA ocorrem como manchas escuras, em cima de várias classes de solos recorrentes em toda a região Amazônica, e sua elevada fertilidade, principalmente de fósforo e cálcio, é importante para agricultura familiar (GLASER *et al.*, 2001; SMITH, 1980). A TPA possui vários níveis de concentrações de fósforo total, com intervalos de 68,60 a 13870,00 mg kg⁻¹ (GERMAN, 2003; LIMA *et al.*, 2002). No entanto, estudos da avaliação de fósforo disponível, com diferentes extratores, não foram encontrados na literatura. A maioria dos trabalhos se limitaram ao uso dos extratores M1 (OLIVEIRA *et al.*, 2014), M3 (REBELLATO, 2007), B1 (EDEN *et al.*, 1984), ácido cítrico (MACEDO, 2009) e resina de troca aniônica (AQUINO *et al.*, 2016), simplesmente com objetivo de caracterizar os solos de TPA.

As reações do fósforo são comuns a diversos perfis de solos, tais como adsorção/dessorção, a dissolução/precipitação, mineralização/imobilização e assim por diante. Apesar do entendimento das transformações do fósforo no solo, a busca do melhor método de extração, para determinar a disponibilidade de fósforo para as plantas, se faz necessária, considerando a complexidade do sistema solo-planta, em diferentes classes de solos. Assim, vários métodos de extrações de fósforo, utilizados mundialmente em laboratórios de análise de solo são recomendados. A seleção de um método de extração de fósforo depende das formas de fósforo presente no solo. Vários métodos de extração têm sido relacionados com algumas propriedades do solo, entre elas pode-se destacar: a mineralogia; os teores de compostos de fósforo ligado ao cálcio, alumínio, ferro e manganês; CaCO₃, matéria orgânica e pH do solo. Essa situação ainda não foi avaliada em solos de TPA.

Geralmente, o extrator M1 é empregado para extrair o fósforo de solos ácidos com baixa capacidade de troca catiônica. O M3 é adequado para uma ampla classe de solos como extrator multielementar. O B1 extrai o fósforo em solos com moderada capacidade de troca catiônica. O OL que foi originalmente desenvolvido para extração de fósforo em solos alcalinos, e

também pode ser utilizado em solos neutros e ácidos. O uso dos extratores M1 e M3 pode apresentar uma grande variação nas concentrações de fósforo tanto em diferentes áreas de TPA, quanto no mesmo sítio amostrado. Nesse sentido, a literatura descreve as concentrações de fósforo de 1,00 a 2761,00 mg kg⁻¹, com o uso do M1 (SOARES, 2007; MACEDO, 2009) e para o M3 de 54,95 a 1991,00 mg kg⁻¹ (REBELLATO, 2007; LIMA *et al.*, 2002).

Dependendo do tipo de extrator e da amostragem da TPA, as concentrações de fósforo disponível podem estar acima ou abaixo dos valores necessários para a absorção das plantas. Uma explicação para os elevados teores de fósforo obtidos pelas extrações com M1 e M3, está no fato dos solos de TPA apresentarem altas concentrações de fósforo ligado ao cálcio (P-Ca). Segundo Souza *et al.* (2009), o enriquecimento do solo de TPA com a forma de P-Ca está relacionada com a presença da apatita biogênica. O mesmo foi sugerido por Lima *et al.* (2002), enfatizando que a apatita biogênica é de baixa cristalinidade. A micromorfologia e a análise de microsonda eletrônica da TPA revelou que apatita biogênica é oriunda de ossos de animais e espinhas de peixes (SCHAEFER *et al.*, 2004). E geralmente as quantidades de P-Ca é superior ao fósforo ligado ao alumínio (P-Al) e fósforo ligado ao ferro (Fe-P) em solos de TPA (SOUZA *et al.*, 2009). Desse modo, o objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento da extração de fósforo em TPA e FCA, com o uso dos extratores M1, M3, B1 e OL.

2.2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1. Amostragem e caracterização físico-química e mineralógica das TPA

A amostragem foi feita na mesorregião central do Estado do Amazonas, nos municípios de Barreirinha, Itacoatiara, Manaus e Parintins. As coletas foram feitas em solos de terra firme, em áreas variando de 1 a 4 hectares. Os ambientes de ocorrência dos sítios amostrados foram diversificados: o sítio do Gregoste (Tpg) sob área de capoeira; os sítios do Hospital (Tph), Terra Preta do Limão (Tpl) e Nova Cidade (Tpnc) sob áreas urbanas; os sítios de São José do Amajari (Tpa) e São Pedro de Iracema (Tpi) em áreas agrícolas; os sítios do Parananema (Tpp) e Marajó (Tpm), cobertos com pastagem. E nesses sítios, 15 amostras simples de solo foram coletadas em ziguezague, na profundidade de 0 – 20 cm, em uma área de aproximadamente 1 hectare. As amostras simples foram misturadas e quarteadas, sendo escolhido um quarto aleatório para separação granulométrica com peneira de 2,0 mm (EMBRAPA, 1999). Vale ressaltar que os fragmentos cerâmicos arqueológicos também foram coletados junto com o solo e selecionados

de forma aleatória. Por fim, os fragmentos foram lavados com água destilada e secos ao ar à temperatura ambiente.

A Tabela 2.1 mostra as coordenadas geográficas dos locais amostrados e a caracterização química, mineralógica e a classificação textural das amostras. As análises mineralógicas, de frações < 0,053 mm, foram feitas por Difração de raios X, pelo método de pó. O fósforo total foi obtido por digestão com ácidos concentrados (H₂SO₄ e HF) e peróxido de hidrogênio, e determinado pelo método do ácido ascórbico (SPARKS *et al.*, 1996). A análise granulométrica foi feita pelo método da pipeta, utilizando NaOH 0,1 mol L⁻¹ como dispersante químico, e agitação mecânica por 10 minutos. A fração argila foi separada por sedimentação, as areias grossa e fina por tamisação e o silte calculado por diferença. O pH (em H₂O) foi obtido pelo método potenciométrico. Carbono Orgânico (C) pelo método Walkley – Black. O Ca, Mg, Al foram extraídos pelo KCl 1,0 mol L⁻¹. O Na, K, Fe, Zn, Mn e Cu foram extraídos pelo Mehlich–1. As determinações das quantidades de Na e K foram feitas por fotometria de chama. As determinações de Ca, Mg, Al, Fe, Zn, Mn e Cu foram feitas por Espectroscopia de absorção atômica de chama (EMBRAPA, 1999).

2.2.2. Análises de fósforo

O fósforo em TPA, FCA e FCA em pó foi extraído com as soluções de M1, M3, B1 e OL, segundo Pierzynski (2000). Nas extrações com o M1, M3 e B1, uma relação de 1:10 de massa de TPA (ou FCA, ou FCA em pó), e volume de extrator foi usada respectivamente, no tempo de 5 min (à 240 rpm), em mesa agitadora (marca Orbital 141). E para a extração de fósforo com o OL, foi usada uma razão de 1:20 (TPA/FCA/FCA em pó: extrator), em um tempo de 30 min, à 240 rpm. O sobrenadante de todas as extrações foi obtido por centrifugação à 3000 rpm. Vale ressaltar que todas as determinações foram feitas em triplicata.

Tabela 2.1 – Localização, caracterização físico-química e mineralógica dos sítios de TPA.

	Sítios de Terra Preta Arqueológica							
	*Tpa	*Tpl	*Tpi	*Tph	*Tpm	*Tpp	*Tpg	*Tpnc
Coordenadas								
S	03°16'15,32"	02°47'40,61"	03°18'56,11"	58°48'57,45"	02°54'16,73"	02°40'29,66"	02°59'14,09"	02°59'34,24"
O	58°53'16,79"	57°10'09,80"	58°48'57,45"	56°43'36,57"	56°47'37,13"	56°46'57,73"	56°49'01,12"	59°58'48,60"
Atributos								
pH (H ₂ O)	6,34	6,30	6,00	5,84	5,81	5,51	5,36	5,16
C (g/kg)	47,48	33,44	26,59	24,97	23,68	22,52	22,66	7,02
K (cmol _c /dm ³)	97,00	118,00	155,00	39,00	19,00	16,00	17,00	5,00
Ca (cmol _c /dm ³)	10,68	10,20	8,46	5,40	3,83	3,73	3,11	0,09
Mg (cmol _c /dm ³)	2,14	1,12	1,56	0,47	0,69	0,27	0,43	0,02
Al (cmol _c /dm ³)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,26	0,86
Fe (mg/dm ³)	86,00	81,00	162,00	68,00	19,00	26,00	49,00	26,00
Zn (mg/dm ³)	19,64	62,19	24,58	19,85	10,73	6,97	2,99	1,23
Mn (mg/dm ³)	413,70	86,72	122,15	50,57	37,29	33,11	40,32	11,70
Cu (mg/dm ³)	1,81	1,30	1,84	11,44	0,73	0,63	0,48	0,61
P total (mg/kg)	3446,00	7947,00	3623,00	2753,00	2903,00	2930,00	2937,00	3023,00
Areia (g/kg)	25,27	50,02	30,66	65,18	71,42	72,01	69,75	84,43
Silte (g/kg)	31,40	25,95	19,00	14,87	7,48	12,89	9,60	2,92
Argila (g/kg)	43,33	24,03	50,34	19,95	21,10	15,10	20,65	12,65
Classificação Textural	Franco argilosa	Franco argilo arenoso	Franco siltosa	Franco arenosa	Franco argilo arenoso	Franco arenosa	Franco arenosa	Franco argilo arenoso
**Mineralogia	Kao, Qz, It, Ant, Ab, Kf	Kao, Qz, It, Ant, Ab, Kf	Kao, Qz, It, Ant, Ab, Kf	Kao, Qz, It, Ant	Kao, Qz, It, Ant	Kao, Qz, It, Ant	Kao, Qz, It, Ant	Kao, Qz, It, Ant, Gb

ND = não detectado. *Tpa = São José do Amatari; Tpl = Terra Preta do Limão; Tpi = São Pedro de Iracema; Tph = Hospital Jofre Cohen; Tpm = Marajó; Tpp = Paranema; Tpg = Gregoste; Tpnc = Nova Cidade. **Kao = Caulinita; Qz = Quartzo; It = Ilita; Ant = Anatásio; Ab = Albita; Kf = Feldspato potássico; Gb = Gibbsita.

A quantificação do fósforo foi feita por espectroscopia UV-Vis, pelo método do ácido ascórbico (PIERZYNSKI, 2000). A curva de calibração com padrões de fósforo 1, 2, 3, 4 e 5 mg L⁻¹ foi obtida pela mistura de 5 mL de padrão com 10 mL da solução reagente (50,0 mL de H₂SO₄; 5,0 mL de tartarato de antimônio e potássio; 15,0 mL de molibdato de amônio; 30 mL de ácido ascórbico). O tempo de reação dos padrões com a solução reagente foi de 30 min. Cada um dos padrões foi avolumado em balão volumétrico de 50 mL. O procedimento da quantificação de fósforo das extrações foi o mesmo da curva de calibração. Por fim as leituras foram feitas em um espectrofotômetro (Shimadzu, modelo UV-1650PC) no comprimento de onda de 885 nm.

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.3.1. Fósforo total e extração de fósforo em solo de TPA

Os solos de TPA têm elevadas quantidades de fósforo total no perfil antrópico, como pode ser visto na Tabela 2.2. Os sítios de Tpl e Tph apresentaram o maior e menor valor de fósforo total, respectivamente. Desta forma os conteúdos de fósforo total em manchas de TPA podem variar consideravelmente na mesma área (LEHMANN *et al.*, 2003), em função do tempo e da densidade de ocupação do solo (CAMPOS *et al.* 2012). O valor médio deste trabalho corrobora com o trabalho de Costa e Kern (1999) e é inferior ao de Lima *et al.* (2002).

Tabela 2.2 – As quantidades de fósforo total da literatura e Deste trabalho.

Cidades	Sítios	Fósforo total (mg kg ⁻¹)			Referências
		Min.	Max.	\bar{x}	
*Rio Preto da Eva	Jiquitaia	1800,50	2043,00	1921,80 (n=2)	Souza <i>et al.</i> (2009)
*Manacapuru	Laranjal	1001,10	3005,10	2003,10 (n=2)	
*Iranduba	Hatahara	3070,00	13870,00	8580,00 (n=3)	Lima <i>et al.</i> (2002)
**Melgaço	Manduquinha	943,00	8877,00	3000,80 (n=4)	Costa e Kern (1999)
**Água Azul do Norte e Orilândia do Norte	Onça Puma 3	1518,00	2147,00	1869,80 (n=4)	Garcia <i>et al.</i> (2015)
Barreirinha	Tpl			7947,00 (n=1)	
Itacoatiara	Tpa e Tpi	3446,00	3623,00	3534,50 (n=2)	
Parintins	Tph, Tpm, Tpp e Tpg	2753,00	2937,00	2880,80 (n=4)	Deste trabalho
Manaus	Tpnc			3023,00 (n=1)	
Sumário		2753,00	7947,00	3695,25 (n=8)	

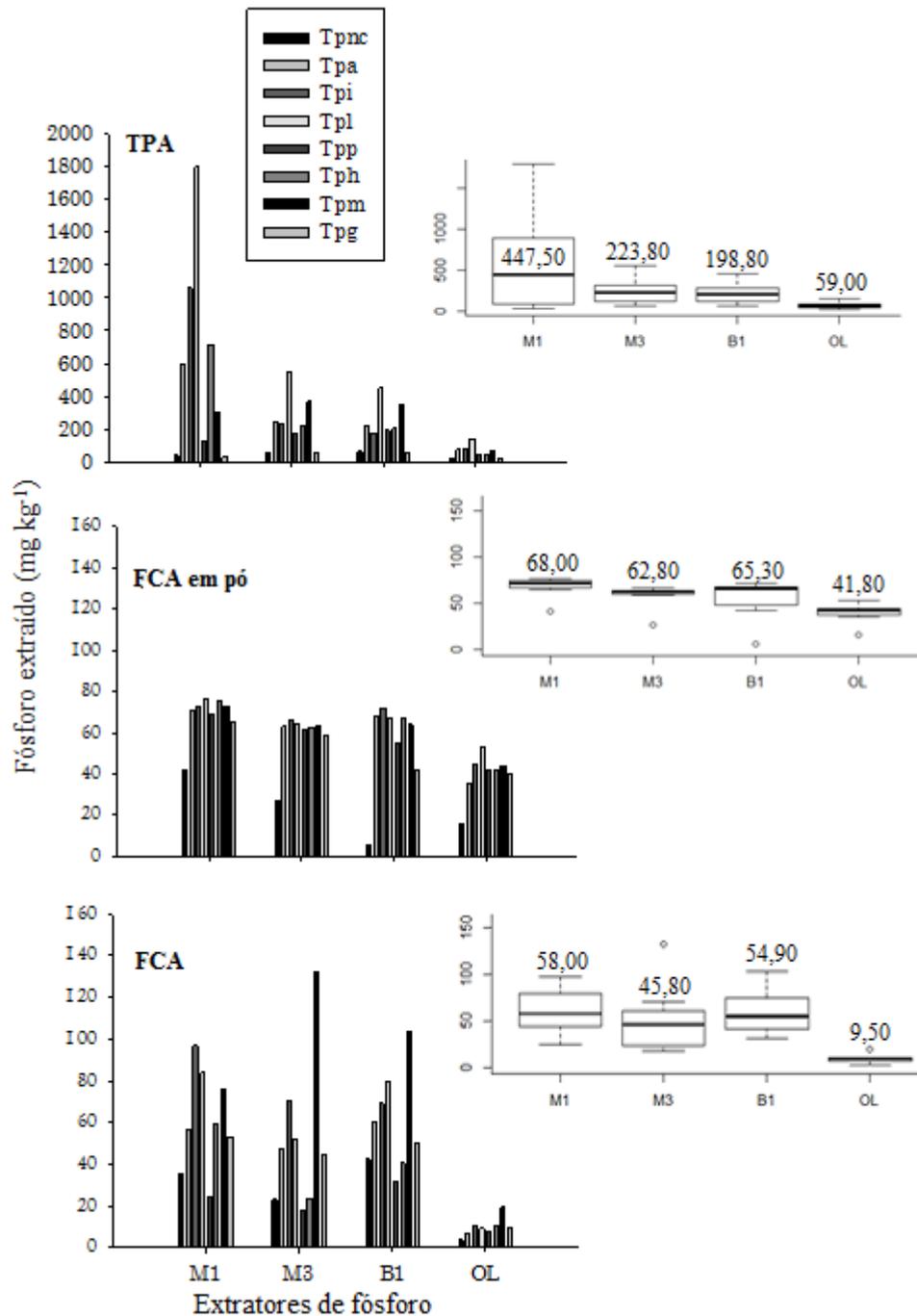
n = número de amostras. \bar{x} = Média aritmética. *Amazonas. ** Pará.

A Figura 2.1 apresenta as concentrações de fósforo obtidas a partir da extração com M1, M3, B1, e OL, em cada sítio de TPA. A estimativa das concentrações de fósforo pelos extratores variou de acordo com a solução usada e locais de TPA: M1 variou de 32,50-1800,00 mg kg⁻¹; M3 de 60,00-500,00 mg kg⁻¹; B1 de 57,50-450,00 mg kg⁻¹ e OL de 16,00-144,00 mg kg⁻¹. Esses valores são maiores do que os níveis encontrados em solos não Antrópicos da Amazônia (oxissolos e ultissolos), em que a concentração de fósforo varia 0,20-26,00 mg kg⁻¹ (CAMPOS *et al.*, 2011, 2012), indicando a influência antropogênica na gênese da TPA.

A concentração de fósforo sugere a existência de três grupos de TPA de acordo com a ordem de extração: i) Tpa, Tpl, Tpi, e Tph apresentando a sequência M1 > M3 > B1 > OL; ii) Tpm e Tpg M3 > B1 > M1 > OL; e iii) Tpp e Tpsc B1 > M3 > M1 > OL (Figura 2.1). No que se refere a variabilidade das quantidades de fósforo extraídas, segundo o local amostrado, o M1 ganha destaque, com um elevado coeficiente de variação de 104,70%. No entanto, os extratores M3, B1 e OL apresentaram variabilidades semelhantes, como sugerido pelos respectivos coeficientes de variação 67,40 %, 61,80 % e 64,50 %. Evidentemente, para os sítios de Tpa, Tpl, Tpi e Tph, os valores médios da extração de fósforo com M1, M3, B1 e OL, em relação as quantidades de fósforo total foi de: 23,80%, 7,10%, 6,10% e 2,00 %, respectivamente. Isso mostra que o M1 extraiu 16,70 %, 17,70 % e 21,80 %, a mais que as quantidades de fósforo extraídas com o M3, B1 e OL.

Os valores médios das quantidades de fósforo extraído deste trabalho e da literatura são mostrados na Figura 2.2 (BARROS *et al.*, 2012; CAMPOS *et al.*, 2011, 2012; CANNAVAN, 2007; CORRÊA *et al.*, 2011; CUNHA, 2005; FALCÃO e BORGES, 2006; LEMOS *et al.*, 2011; LIMA *et al.*, 2005; MACEDO, 2009, 2014; MOREIRA, 2007; NEVES JUNIOR, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2014; RUIVO *et al.*, 2004; SILVA *et al.*, 2012; SMITH, 1980; SOUZA *et al.*, 2009). Assim é possível notar que os resultados deste trabalho são semelhantes aos encontrados na literatura, para extração de fósforo com M1 em TPA. De modo geral, pode ser verificado que o M1 apresenta uma tendência de extração. Dependendo do ponto de coleta, o M1 pode superestimar as quantidades de fósforo disponíveis no mesmo sítio. Esse fato sustenta os resultados anômalos, expressando desvios padrões maiores que as medias. As variações das medidas de fósforo também estão em função das diferentes localidades de ocorrência de TPA. Nesse sentido é possível observar poucas variações para um determinado sítio (Apui, Rio Preto da Eva e Novo Aripuana) e para outros altas variações (Anori, Codajas, Coari e Deste Trabalho).

Figura 2.1– Quantidades de fósforo extraído por Mehlich-1 (M1), Mehlich-3 (M3), Bray-1 (B1) e Olsen (OL).

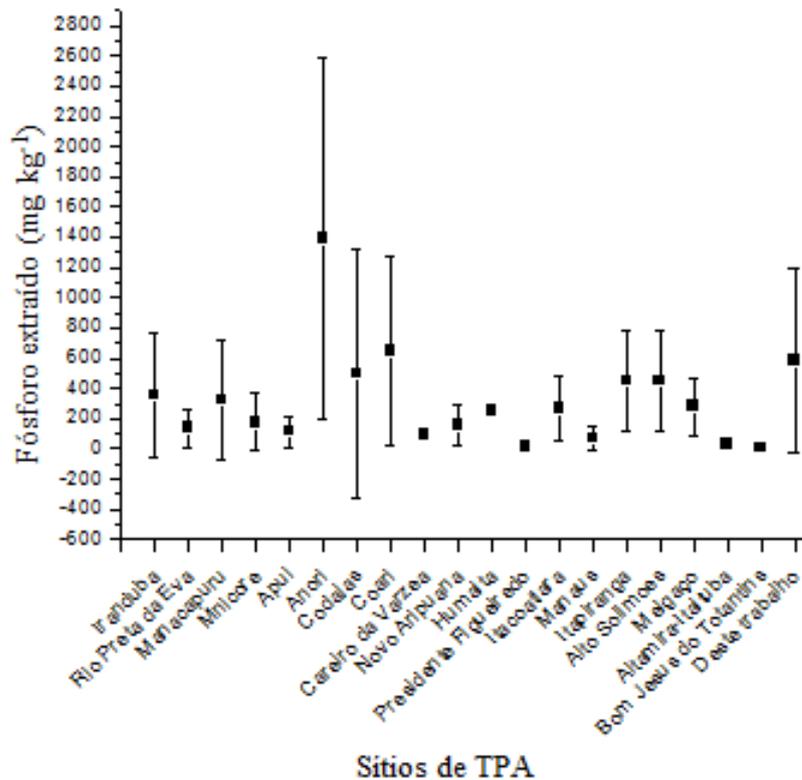


TPA M1 (média = 583,80, mediana = 447,50); M3 (média = 238,80, mediana = 223,80); B1 (média = 214,10, mediana = 198,80); OL (média = 63,30, mediana = 59,00).

FCA em pó M1 (média = 71,70, mediana = 68,00); M3 (média = 58,40, mediana = 62,80); B1 (média = 55,00, mediana = 65,30); OL (média = 39,50, mediana = 41,80).

FCA M1 (média = 60,70, mediana = 58,00); M3 (média = 51,40, mediana = 45,80); B1 (média = 59,50, mediana = 54,90); OL (média = 9,70, mediana = 9,50).

Figura 2.2 – Valores médios do fósforo extraído com Mehlich-1 em sítios de TPA dos estados do Amazonas e Pará e Deste trabalho.



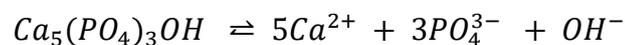
Número de amostras de acordo com os sítios: Iranduba (n = 13); Rio Preto da Eva (n = 12); Manacapuru (n = 19); Manicoré (n = 6); Apuí (n = 3); Anori (n = 3); Codajás (n = 4); Coari (n = 5); Careiro da Várzea (n = 3); Novo Aripuanã (n = 4); Humaitá (n = 2); Presidente Figueiredo (n = 2); Itacoatiara (n = 3); Manaus (n = 6); Itapiranga (n = 3); Alto Solimões (n = 3); Melgaço (n = 29); Altamira-Itaituba (n = 6); Bom Jesus do Tocantins (n = 3); Deste trabalho (n = 8).

Esse comportamento demonstra que o M1 tem que ser utilizado com cautela para estabelecer um critério de avaliação da disponibilidade de fósforo em TPA, mesmo considerando que 76,6% dos trabalhos em solos antrópicos tenham usado esse extrator. O M3 foi utilizado por Lima *et al.* (2002) e Rebelato (2007) em sítios de Iranduba (AM), variando de 55,00 a 1991,00 mg kg⁻¹ de fósforo e média de 636,70 mg kg⁻¹ (n=17). O B1 só foi utilizado em um sítio de TPA da Colômbia, com valor encontrado de 71,00 mg kg⁻¹ (EDEN *et al.*, 1984). A resina de troca aniônica foi usada somente por Aquino *et al.* (2016), Oliveira *et al.* (2015), Santos *et al.* (2013), variando de 6,10 a 432 71 mg kg⁻¹ e média de 151,1 mg kg⁻¹ (n=14). Não se tem registro do uso do OL em solos de TPA.

Evidentemente, a preferência pelas formas de fósforo inorgânicas é uma variável importante na estimativa do fósforo extraído. A estimativa de fósforo também está relacionada com os valores de pH dos quatro extratores. O M1 tem o valor de pH aproximadamente 1,20;

M3 de 2,50; B1 de 2,60; e OL de 8,50. Como os ortofosfato (H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} and PO_4^{3-}) são as espécies reagentes na determinação do fósforo, o conteúdo de fósforo dissolvido difere de acordo com os valores de pH. Além disso, como o aumento da acidez ($M1 > M3 > B1 > OL$), a estimativa de fósforo também aumenta, sugerindo que os ortofosfato é facilmente dissolvido em solos de TPA. Esta afirmação explica o alto teor de fósforo liberado com uso do M1, sugerindo alta disponibilidade do fósforo ligado com alumínio, ferro e cálcio (MOREIRA *et al.*, 2009).

O descarte não intencional de resíduos de peixes, mamíferos, ossos de quelônios, bem como ossos humanos, transferem a apatita biogênica para a TPA (LIMA *et al.*, 2002). No entanto, o alto intemperismo, bem como a alta decomposição da matéria orgânica no ambiente Amazônico, favoreceu a transformação da apatita biogênicas na forma amorfa/e ou de baixa cristalinidade (SOUZA *et al.*, 2009). De fato, a disponibilidade/dissolução em solos arqueológicos depende dos ácidos orgânicos (fúlvicos e húmicos) e carbônico (WHITE e HANNAUS, 1983). O aumento da acidez causada pela matéria orgânica altera a solubilidade da apatita. A reação química do processo de dissolução/precipitação da hidroxiapatita mostra o efeito do pH:



$$k_{ps} = [Ca^{2+}]^5 [PO_4^{3-}]^3 [OH^-]$$

O ortofosfato libertado a partir da variação do valor do pH, podem reagir com os íons alumínio e/ou ferro da solução do solo, formando por precipitação novas formas de fósforo. O processo de dissolução/precipitação desses compostos pode ser mais efetivo ou não conforme o estágio de intemperismo. Sendo assim, o estágio de intemperismo apresenta a seguinte ordem de disponibilidade de fósforo: P-Ca \rightarrow P-Al \rightarrow P-Fe \rightarrow P-ocluído (HSU e JACKSON, 1960). Essa ordem de intemperismo, também pode ser uma das explicações para a formação dos três grupos observados nas extrações com M1, M3, B1 e OL (Figure 2.1). O primeiro grupo representa um estágio inicial de intemperismo, devido ao elevado teor de fósforo extraídos por M1; isto é, a forma P-Ca ainda é alta. O segundo e terceiro grupos apresentam um estágio de intemperismo mais avançado do que o primeiro grupo; isto é, as formas de P-Fe e P-Al possuem conteúdos próximos de P-Ca. O baixo teor de fósforo extraído pelo método de OL pode estar relacionado com a baixa capacidade de extração das principais formas de fósforo no solo, ou seja, ou seja as formas de P-Ca, P-Al e P-Fe.

A literatura relata três hipóteses para explicitar a alta mobilidade do fósforo. A primeira hipótese considera o elevado teor de matéria orgânica (SOUZA *et al.*, 2009). A segunda, devido a elevada disponibilidade de fósforo para solução do solo, ultrapassando a capacidade de absorção pelas plantas, e aumentando o potencial de perdas por lixiviação (LIMA, 2001). A terceira, as ações humanas têm promovido modificações das características físicas e químicas dos horizontes antrópicos (CAMPOS *et al.*, 2011).

2.3.2. Fósforo em fragmentos cerâmicos arqueológicos

As concentrações de fósforo em FCA em pó e FCA variaram tanto com o local da coleta quanto com o tipo de extrator usado. Esse fato indica que as formas de fósforo extraídas pelos extratores M1, M3, B1 e OL estão em diferentes proporções nos FCA. De modo geral, o M1 apresentou os maiores níveis de fósforo em cerâmicas inteiras e pulverizadas, como pode ser verificado nos valores das médias e medianas das quantidades de fósforo obtidas pelos os extratores (Figura 2.1). Com a pulverização dos FCA, ocorreu em algumas amostras um aumento da extração de fósforo e em outras uma diminuição, com o uso de M1, M3 e B1. Por outro lado com a pulverização da FCA aumentou a extração com OL.

As principais formas de fósforo extraída com os extratores M1, M3, e B1 são P-Ca, P-Al, e P-Fe, por outro lado o OL extrai preferencialmente o P-Al e P-Fe (VAN RAIJ, 1998). Nesse sentido, as maiores quantidades de fósforo obtidas na FCA, com o uso do M1, e na FCA em pó com o OL, sugere que a camada superficial das cerâmicas possui maiores quantidades de P-Ca e as camadas internas uma mistura de P-Ca, P-Al e P-Fe, sendo as duas últimas formas em maiores quantidades. Não pode ser descartado, que o processo de pulverização destrói algumas estruturas da matriz da cerâmica, aumentando a superfície de contato da amostra com o extrator. Além disso, o fósforo, é considerado um contaminante, preso ou precipitado na superfície de cerâmica durante a queima (IONESCU *et al.*, 2011).

Collomb e Maggetti (1996) relatam que a elevada concentração de fósforo em cerâmica arqueológica é um resultado incorporação de substâncias ricas em fósforo como: a urina ou o material fecal, utilizado para aumentar a plasticidade da matéria prima. A adsorção do fósforo nos poros superficiais, existentes na cerâmica arqueológica, é uma outra maneira de aumentar a concentração desse elemento. Pelos poros, ocorre adsorção de fósforo disponibilizado durante o cozimento do alimento. Maritan e Mazzoli (2004), afirmam que o $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e

$\text{Ca}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, são as principais formas de fósforo existentes em fragmentos arqueológicos, e em seu estudo de microestrutura de cerâmica arqueológica explicam:

- Os agregados de fósforo estão localizados em sítios específicos na microestrutura;
- O fósforo adere perfeitamente no entorno da matriz;
- Cristais de fósforo têm uma distribuição desigual dentro de cada agregado;
- A orientação dos cristais de fósforo não está relacionada com as margens dos agregados (isto é, não crescem a partir da margem em direção ao centro do agregado)

Diante do exposto a contaminação de cerâmicas arqueológicas, pelo fósforo adsorvido, pode ser uma das explicações para o comportamento obtido pelos extratores na FCA em pó (Figura 2.1). O OL foi o único extrator que teve um aumento da concentração fósforo com a pulverização da cerâmica. Este fato pode sugerir a ocorrência de maiores quantidades de P-Al e P-Fe nos poros das cerâmicas (parte interna da cerâmica). Costa *et al.* (2011) mostra que de 0,50 a 2,90% de P_2O_5 corresponde as formas de P-Fe e P-Al, como possível mineral de fósforo encontrados em fragmentos cerâmicos de TPA. Entretanto a DRX geralmente não detecta a presença de minerais de fósforo na matriz de cerâmicas retiradas de TPA. Costa *et al.* (2004) atribuíram que as concentrações anômalas de fósforo, na matriz de cerâmicas arqueológicas, podem ser oriundas da incorporação do cozimento de alimentos e/ou transferência do solo de TPA.

Os fragmentos cerâmicos são uma importante fonte de fósforo para a manutenção da fertilidade do solo de TPA. Segundo Duma (1972) ocorre uma transferência do fósforo dos poros dos cacos para o solo. Além disso, esse processo certamente contribuiu para o aumento da extração de fósforo em TPA, bem como as elevadas concentrações de P_2O_5 em fragmentos cerâmicos que é reportado por Silva *et al.* (2012). Por outro lado, o processo de intemperismo pode reduzir as quantidades de fósforo tanto na matriz do solo quanto no FCA.

2.4. CONCLUSÕES

Os quatro extratores utilizados na extração de fósforo em sítios de TPA mostraram diferenças nas extrações, revelando três grupos de solos de acordo com a ordem decrescente de extração: Tpa, Tpl, Tpi e Tph; Tpm e Tpg; Tpp e Tpa.

O M1 foi extrator apresentou as maiores estimativas de fósforo, bem como a maior variabilidade entre extração entre os sítios de TPA. Os extratores M3 e B1 mostraram capacidades semelhantes na extração de fósforo e intermediária ao M1 e OL. O OL foi o único extrator com os menores valores de fósforo e pouca variação entre os sítios de TPA.

O aumento e diminuição nas concentrações de fósforo nos FCA em pó, sugerem que a estimativa do fósforo em FCA depende do tipo de extrator usado, formas de fósforo na FCA e do tamanho da superfície de FCA. A estimativa de fósforo com o uso dos extratores mostrou que os FCA são importantes na manutenção da fertilidade dos solos de TPA.

REFERÊNCIAS

- AQUINO, R. E. de *et al.* Characteristics of color and iron oxides of clay fraction in Archeological Dark Earth in Apuí region, southern Amazonas. **Geoderma**, v. 262, p. 35–44, 2016.
- BARROS, K. R. M. *et al.* Fracionamento químico da matéria orgânica e caracterização física de Terra Preta de Índio. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 55, n. 1, p. 44–51, 2012.
- BIRK, J. J. *et al.* Faeces deposition on Amazonian Anthrosols as assessed from 5 β -stanols. **J Archaeol Sci.** v. 38, p. 1209–20, 2011.
- CAMPOS, M. C. C. *et al.* Caracterização e classificação de Terras Pretas Arqueológicas na Região do Médio Rio Madeira. **Bragantia**, v. 70, n. 3, p. 598–609, 2011.
- CAMPOS, M. C. C. *et al.* Caracterização física e química de Terras Pretas Arqueológicas e de solos não antropogênicos na região de Manicoré, Amazonas. **Revista Agro@ambiente**, v. 6, n. 2, p. 102–9, 2012.
- CANNAVAN, F. **Diversidade das comunidades bacterianas em solo de Terra Preta Antropogênica da Amazônia Central e Ocidental.** 2007. 115p. Tese, Doutorado, Universidade de São Paulo, 2007.
- COLLOMB, P.; MAGGETTI, M. Dissolution des phosphates présents dans des céramiques contaminées. **Rev d'archéométrie.** v. 20, p. 69–75, 1996.

CORRÊA, G. R. Physical and chemical attributes of Archaeological Soils developed from shell middens in the Região dos Lagos, Rio de Janeiro, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 35, n. 4, p. 1100–11, 2011.

COSTA, M. L.; KERN, D. C. Geochemical signatures of tropical soils with Archaeological Black Earth in the Amazon, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 66, p. 369–85, 1999.

COSTA, M. L. da *et al.* The ceramic artifacts in Archaeological Black Earth (Terra Preta) from lower Amazon region, Brazil: Mineralogy. **Acta Amazônica**, v. 34, n. 2, p. 165–78, 2004.

COSTA, M. L. da *et al.* Mineralogia e química de fragmentos cerâmicos arqueológicos em sítios com Terra Preta da Amazônia Colombiana. **Revista Escola de Minas**, v. 64, n. 1, p. 17–23, 2011.

CUNHA, T. J. F. **Ácidos Húmicos de Solos Escuros da Amazônia (Terra Preta de Índio)**. 2005, 138p. Tese, Doutorado em Ciência e Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2005.

DUMA, G. Phosphate Content of Ancient Pots as Indication of Use. **Curr Anthropol**. v. 13, p. 127–30, 1972.

EDEN, M. J. *et al.* Terra Preta soils and their archaeological context in the Caqueta Basin of Southeast Colombia. **American Antiquity**, v. 49, n. 1, p. 125–40, 1984.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa. **Manual de análise do solo**. 2a ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solo; 1999.

FALCÃO, N. P. de S.; BORGES, L. F. Efeito da fertilidade de Terra Preta de Índio da Amazônia Central no estado nutricional e na produtividade do mamão havaí (*Carica papaya L.*). **Acta Amazônica**, v. 36, n. 4, p. 401–6, 2006.

GARCIA, L.; COSTA, J. A.; KERN, D. C. Caracterização de solos com Terra Preta: estudo de caso em um sítio Tupi-guarani pré-colonial da Amazônia Oriental. **Revista de arqueologia**, v. 28, n. 1, p. 52–81, 2015.

GERMAN, L. A. Historical contingencies in the coevolution of environment and livelihood: contributions to the debate on Amazonian Black Earth. **Geoderma**, v. 111, n. 3-4, p. 307–31, 2003.

GLASER, B. *et al.* The “Terra Preta” phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. **Naturwissenschaften**, v. 88, n. 1, p. 37–41, 2001.

HSU, P.; JACKSON, M. L. Inorganic phosphate transformations by chemical weathering in soils as influenced by pH. **Soil Sci.** v. 90, p. 16–24, 1960.

IONESCU, C.; HOECK, V.; GHERGARI, L. Electron microprobe analysis of ancient ceramics: A case study from Romania. **Appl Clay Sci.** v. 53, 466–75, 2011.

LEHMANN, J. *et al.* Nutrient availability and leaching in an archaeological anthrosol and a ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. **Plant Soil.** v. 249, p. 343–57, 2003.

LEMOS, V. P. *et al.* Nutrients in Amazonian Black Earth from Caxiuanã Region. **J Braz Chem Soc.** v. 22, n. 4, p. 772–9, 2011.

LIMA, H. N. **Gênese, química, mineralogia e micromorfologia de solos da Amazônia Ocidental.** 2001, 176p. Tese, Doutorado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

LIMA, H. N. *et al.* Pedogenesis and pre-Colombian land use of “Terra Preta Anthrosols” (“Indian black earth”) of Western Amazonia. **Geoderma.** v. 110, p. 1–17, 2002.

LIMA, H. N. *et al.* Dinâmica da mobilização de elementos em solos da Amazônia submetidos à inundação. **Acta Amazonica.** v. 35, n. 3, p. 317–30, 2005.

MACEDO, R.S. **Atributos físicos, químicos e mineralógicos de solos com horizonte antrópico (Terra Preta de Índio) em áreas de várzea do Rio Solimões, AM.** 2009, 77p. Dissertação, Metrado em Agronomia Tropical, Universidade Federal do Amazonas; Manaus, 2009.

MACEDO, R. S. **Pedogênese e indicadores pedoarqueológicos em Terra Preta de Índio no município de Iranduba - AM.** 2014. 184p. Tese, Doutorado em Ciências, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2014.

MARITAN L, MAZZOLI C. Phosphates in archaeological finds: Implications for environmental conditions of burial. **Archaeometry**. v. 46, p. 673–83, 2004.

MOREIRA, A. Fertilidade, matéria orgânica e substâncias húmicas em solos antropogênicos da Amazônia ocidental. **Bragantia**. v. 66, p. 307–315, 2007.

MOREIRA A.; TEIXEIRA, W. G.; MARTINS, G. C. Extratores e disponibilidade de micronutrientes em Terra Preta de Índio da Amazônia Central. **Rev Cienc del Suelo**. v. 27, n. 1, p. 127–34, 2009.

NEVES JUNIOR, A. F. **Qualidade física de solos com horizonte antrópico (Terra Preta de Índio) na Amazônia Central**. 2008. 93 p. Tese, Doutorado em Agronomia, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

OLIVEIRA, I. A, *et al.* Spacial variability and sampling density of chemical attributes in Archaeological Black Earth and native forest soil in Manicoré, AM. **Floresta**. v. 44, n. 4, 735–46, 2014.

OLIVEIRA, I. A, *et al.* Characterization of soils under different land uses in the Southern Region of the Amazonas. **Acta Amazonia**. v. 45, n. 1, p. 2–12, 2015.

PIERZYNSKI, G. M. **Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters**. North Carolina: North Carolina State University; 2000. p. 102.

REBELLATO, L. **Interpretando a variabilidade cerâmica e as assinaturas químicas e físicas do solo no sítio arqueológico Hatahara - AM**. 2007. 197p. Dissertação, Mestrado em Arqueologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

RUIVO, M. D. L.; CUNHA, E. D. S.; KERN, D. C. **Organic matter in Archaeological Black Earths and yellow latosol in the Caxiuanã, Amazonia, Brazil**. 2004. p. 95–111. Cap VII.

SANTOS, L. A. C. *et al.* Caracterização de Terras Pretas Arqueológicas no Sul do Estado do Amazonas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 37. n. 6, p. 825–36, 2013.

SCHAEFER, C. E. G. R. *et al.* Micromorphology and electron microprobe analysis of phosphorus and potassium forms of an Indian Black Earth (IBE) Anthrosol from Western Amazonia. **Aust J Soil Res**. v. 42, n. 4, p. 401–9, 2004.

SILVA, A. K. T. *et al.* Mineralogia e geoquímica de perfis de solo com Terra Preta Arqueológica de Bom Jesus do Tocantins, sudeste da Amazônia. **Acta Amazonas**. v. 42, n. 4, p. 477–90, 2012.

SMITH, N. J. H. Anthrosols and human carrying capacity in Amazonia. **Annals of the Association of American Geographers**, v. 70, n. 4, p. 553–66, 1980.

SOARES, R. **Agregação e distribuição da matéria orgânica em solos de Terra Preta de Índio da Amazônia Central**. 2007. 100p. Dissertação, Mestrado em Geociências, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2007.

SOUZA, K. W. *et al.* Phosphorous forms in cultivated Indian Black Earth (Anthrosols) of varying texture in the Brazilian Amazon. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 33, n. 1, p. 1347–55, 2009.

SPARKS, D. L. **Methods of Soil Analysis Part 3: Chemical Methods** Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madison, WI, 1996.

VAN RAIJ, B. Bioavailable tests: alternatives to standard soil extractions. **Commun Soil Sci Plant Anal**. v.29, n. 11-14, p. 1553–70, 1998.

WALKINGTON, H. Soil science applications in archaeological contexts: A review of key challenges. **Earth-Science Rev**. v. 103, p.122–34, 2010.

WHITE, E. M.; HANNAUS, L. A. Chemical weathering of bone in archaeological soils. **Am Antiq**. v. 48, p. 316–22, 1983.

**CAPÍTULO 3. ESTIMATIVA DO FÓSFORO
INORGÂNICO EM TERRA PRETA ARQUEOLÓGICA
USANDO SOLUÇÕES EXTRATORAS ASSOCIADAS
COM O MÉTODO DE CHANG E JACKSON**

**ESTIMATIVA DO FÓSFORO INORGÂNICO EM TERRA PRETA
ARQUEOLÓGICA USANDO SOLUÇÕES EXTRATORAS ASSOCIADAS COM O
MÉTODO DE CHANG E JACKSON**

Erasmio Sergio Ferreira Pessoa Junior, Genilson Pereira Santana

RESUMO

O sucesso da avaliação do fósforo inorgânico no solo depende da seletividade da solução extratora. A discordância a respeito do melhor extrator motiva a busca de novas estratégias de extração de fósforo. O efeito do uso das soluções extradoras Mehlich-1 (M1), Mehlich-3 (M3), Bray-1 (B1) e Olsen (OL), nas formas de fósforo fracamente ligado (P-FL), ligado ao alumínio (P-Al), ferro (P-Fe) e cálcio (P-Ca) foi avaliado neste trabalho. As amostras de solo foram coletadas na profundidade de 0 a 20 cm, em oito áreas de Terra Preta Arqueológica (TPA), da mesorregião central do Estado do Amazonas, que são pequenas manchas de Antrossolo muito ricas em fósforo e cálcio. As amostras de TPA foram submetidas ao procedimento de extração do fósforo inorgânico (Método Chang e Jackson), antes e após da extração com M1, M3, B1, e OL. Por conseguinte, uma equação foi proposta para avaliar a influência de cada um dos extratores M1, M3, B1 e OL, nas formas de fósforo previstas no fracionamento seletivo de Chang e Jackson. Os resultados mostraram que as quantidades das formas de fósforo inorgânico (P-FL, P-Al, P-Fe, e P-Ca), variaram segundo os locais de amostragem de TPA. Além disso, os extratores M1, M3, B1, e OL modificaram as concentrações das formas de fósforo inorgânico, obtidas pelo método de Chang e Jackson. O M1 extraiu preferencialmente as formas de P-Ca e P-Fe, B1 extraiu P-Al, e OL extraiu o P-FL. O M3 foi o extrator que extraiu todas as formas de fósforo das TPA de maneira equilibrada.

Palavras-chave: Mehlich; Olsen; Bray; Amazônia Central; Antrossolo.

**INORGANIC PHOSPHORUS EVALUATION IN ARCHAEOLOGICAL BLACK
EARTH USING EXTRACTOR SOLUTIONS ASSOCIATED WITH THE CHANG
AND JACKSON METHOD**

ABSTRACT

The success of the evaluation of inorganic phosphorus in the soil depends on the selectivity of the extraction solution. The disagreement about the best extractor motivates the search for new phosphorus extraction strategies. The effect of using the Mehlich 1 (M1) extractant solutions Mehlich-3 (M3), Bray-1 (B1) and Olsen (OL), the weakly bound phosphorus types (P-FL) on the aluminum (P-Al), iron (P-Fe) and calcium (P-Ca) was evaluated in this work. Soil samples were collected at depth 0-20 cm in eight areas of Archaeological Black Earth (ABE), the central middle region of Amazonas state, which are small Antrossolo spots rich in phosphorus and calcium. ABE samples were subjected to the inorganic phosphorus extraction procedure (Chang and Jackson method) before and after extraction with M1, M3, B1, and OL. Therefore, an equation was proposed to evaluate the influence of each of the extractors M1, M3, B1 and OL, the phosphorus manner prescribed by selective fractionation Chang and Jackson. The results showed that the amounts of inorganic phosphorus forms (P-FL, P-Al, P-Fe and P-Ca), TPA varied according to the sample locations. In addition, the extractors M1, M3, B1 and OL modified forms of the concentrations of inorganic phosphorus obtained by Chang and Jackson method. M1 preferably extracted forms of P-Fe and P-Ca, B1 extracted Al-P, and OL extracted P-FL. The M3 was the extractor that extracted all phosphorus forms of TPA in a balanced way.

Keywords: Mehlich; Olsen; Bray; Central Amazon; Anthrosoil.

3.1. INTRODUÇÃO

Existem vários métodos de extração de fósforo, que são utilizados para auxiliar na verificação do estado nutricional dos solos, em resposta ao rendimento das culturas. No entanto, a falta de acordo sobre o melhor método foi enfatizada por trabalhos publicados sobre o estudo de extração de fósforo (VAN RAIJ, 1998). A literatura mostra a possibilidade de fazer a comparação entre as soluções extratoras, tais como M1, M3, B1, OL e fracionamento de fósforo inorgânico para analisar e/ou identificar o método mais eficiente na extração do fósforo inorgânico em vários solos (PIERZYNSKI, 2000).

O extrator mais utilizado nos laboratórios de química do solo no Brasil é o Mehlich-1, talvez por ter uma formulação simples, formada pela mistura de ácido sulfúrico e clorídrico, com o valor de pH variando entre 1,0 e 2,0 (MEHLICH, 1953). Essa faixa de pH favorece a solubilização de formas de P-Ca, e pequenas quantidades de P-Fe e P-Al (OLSEN e KHASAWNEH, 1980). Os altos valores de fósforo extraído pelo M1, é uma questão a ser entendida em solos com elevados teores de P-Ca. A superestimação causada pelo M1 pode não ocorrer em extrações com M3 (MEHLICH, 1984), que tem a sua composição formada pela mistura de soluções de ácidos (fortes e fracos) e sais de nitrato e cloreto, conferindo ao extrator uma faixa de pH de 2,5 a 2,9. O B1 é uma solução extratora formada por uma solução de fluoreto de amônio e ácido clorídrico a pH próximo de 2,6 (BRAY e KURTZ, 1945). Assim, o fluoreto desloca o fósforo da forma de P-Fe, e liga-se ao cátion, formando um forte complexo de $[\text{FeF}_6]^{3-}$. Vale ressaltar que o B1 também extrai o P-Ca. Em contraponto das outras soluções extratoras, o método de OL tem o valor de pH próximo de 8,5. Com o valor de pH básico o OL libera as formas de P-Al e P-Fe (OLSEN *et al.*, 1954).

Obviamente, os métodos de extração de fósforo são sensíveis a variação das características físico-química dos solos. Dependendo do nível de intemperismo do solo, as quantidades das formas de P-FL, P-Al, P-Fe, e P-Ca ou hidroxiapatita biogênica são variadas, podendo alterar as quantidades de fósforo extraídos pelos métodos de extração. Uma alternativa para estimar as concentrações das formas de fósforo inorgânico do solo é o uso do método de extração sequencial desenvolvido por Chang e Jackson (1957). Este método utiliza extratores seletivos para extrair as formas de fósforo P-FL, P-Al, P-Fe, e P-Ca. Entretanto, o fracionamento de fósforo é demorado e envolve várias etapas, nesse sentido as soluções testes de M1 e M3 têm sido utilizadas em solos ácidos brasileiros, mostrando boa correlação entre a disponibilidade de fósforo e adubação fosfatada. No entanto, o uso do M1, em estudos da

avaliação do fósforo no solo, tem sido mais relacionado com a praticidade de análise e baixo custo do que com a acuraria apresentada nos estudos da disponibilidade do fósforo no solo.

Como o fósforo está relacionado com as atividades de civilizações antigas, o seu estudo pode responder vários questionamentos sobre a origem, distribuição populacional e modos de costumes dos povos pré-colombianos que habitaram a Amazônia. Um estudo de caracterização de sítios de TPA do Sul do Amazonas, mostrou que os solo antrópicos apresentam coloração escura, alta fertilidade e a presença de fragmentos de cerâmicas arqueológicas (SANTOS *et al.*, 2013). As altas concentrações de fósforo total, variando de 69,00 a 13870,00 mg kg⁻¹, foram encontradas em TPA (GERMAN, 2003; LIMA *et al.* 2002), e esse fato está associado ao processo de decomposição da matéria orgânica, que foi descartada por povos antigos, em diferentes áreas dos assentamentos indígenas (SILVA *et al.* 2011). As pesquisas mostram que as atividades antropogênicas das civilizações pré-colombianas foram fundamentais na pedogênese das TPA, bem como a variabilidade das quantidades de fósforo do solo (GLASER e BIRK, 2012). Segundo Souza *et al.* (2009) a apatita biogênica é uma importante fonte de fósforo em solos de TPA. A origem da apatita está relacionada ao produto da decomposição de ossos de peixes, mamíferos, quelônios bem como de ossos humanos incorporados no solo através de enterros funerários. No entanto, extratores, só foram usados para estimar a liberação de fosfato em TPA (CAMPOS *et al.*, 2011, 2012; FALCÃO e BORGES, 2006). Esta constatação, de acordo com a Souza *et al.*, (2009), explica a superestimação da concentração de fósforo em TPA. Nesse sentido, este estudo teve como objetivo, avaliar a influência dos extratores M1, M3, B1, OL nas frações de fósforo inorgânico previstas no método de Chang e Jackson, em amostras de solos de TPA da mesorregião central do Estado do Amazonas.

3.2. MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1. Coleta das amostras

As amostras de TPA foram coletadas nos municípios de Barreirinha (Terra Preta do Limão – Tpl), Itacoatiara (São José do Amatarí - Tpa e São Pedro de Iracema - Tpi), Parintins (Hospital Jofre Cohen - Tph, Parananema - Tpp, Gregoste -Tpg e Marajó -Tpm) e Manaus (Nova Cidade -Tpsc), Estado do Amazonas. As coletas foram feitas segundo recomendação da Embrapa (1999), ou seja, em ziguezague em uma área de aproximadamente 1 hectare. Para cada sítio foram coletadas 15 amostras simples na profundidade de 0 – 20 cm. As amostras simples foram misturadas e quarteadas, sendo escolhido de maneira aleatória um quarto para realização

das análises. Antes das extrações de fósforo as amostras foram secas ao ar por um período de uma semana, destorroadas e peneiradas em malha de 2,00 mm.

3.2.2. Extração do fósforo

As extrações das formas de fósforo inorgânicas foram feitas segundo Chang e Jackson (1957), com algumas modificações sugeridas por Novais e Kamprath (1978), ou seja, com a extração sequencial dos extratores NH_4Cl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), NH_4F ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com pH de 8,2 ajustado com NH_4OH), NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e H_2SO_4 ($0,25 \text{ mol L}^{-1}$), na razão 1:50 (massa de solo/volume de extrator) para obter as formas de P-FL, P-Al, P-Fe e P-Ca, respectivamente. Os tempos de extrações utilizados foram de 30 min para P-FL; 1 h para P-Al; 17h para P-Fe; e 1 h para P-Ca a 240 rpm de rotação, em uma mesa horizontal circular (marca Orbital 141). A partir da etapa do fracionamento de P-Al, os resíduos de solo foram lavados duas vezes com NaCl saturado, a cada troca de extrator. Especificamente para o processo de extração com NaOH , algumas gotas de HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionadas para clarear os extratos. Todos os sobrenadantes foram separados do resíduo do solo, por centrifugação a 3000 rpm, no tempo de 5 min. Os sobrenadantes obtidos com a solução de NH_4Cl foram avolumados em balão volumétrico de 50 mL, os outros extratos foram avolumados em balão volumétrico de 100 mL.

Com objetivo de verificar a influência dos extratores M1, M3, B1 e OL nas formas de fósforo inorgânico, cada um desses extratores foram utilizados antes da primeira etapa do fracionamento proposto por Chang e Jackson (Figura 3.1). As condições de extração do M1, M3, B1 e OL foram mantidas (PIERZYNSKI, 2000). Os percentuais de redução de cada uma das formas de fósforo inorgânico do fracionamento, foram determinadas pela equação abaixo:

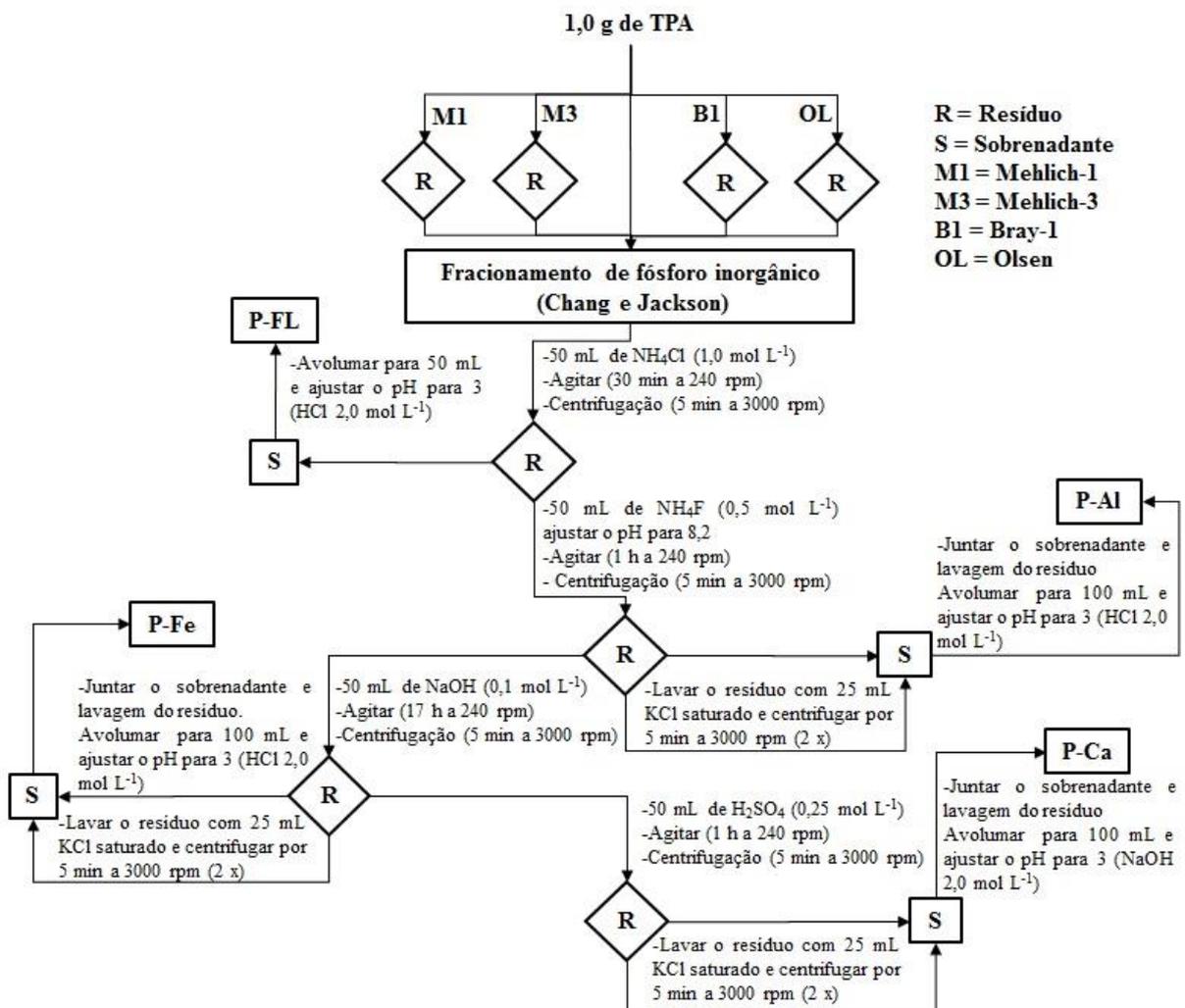
$$PPE (\%) = \frac{FD - FAE}{FD} \times 100$$

Em que *PPE* é a percentagem de redução das formas de fósforo inorgânicas previstas no método de Chang e Jackson, *FD* é a quantidade de fósforo fracionada sem a utilização dos extratores M1, M3, B1 e OL e *FAE* a quantidade de fósforo fracionada após a aplicação dos quatro métodos de extração.

A quantificação do fósforo foi feita por espectroscopia UV-Vis, pelo método do ácido ascórbico (PIERZYNSKI, 2000). A solução reagente de fósforo foi obtida pela mistura de: 50,0 mL de H_2SO_4 ; 5,0 mL de tartarato de antimônio e potássio; 15,0 mL de molibdato de amônio;

30 mL de ácido ascórbico. Após a mistura de reagentes, a curva de calibração com padrões de fósforo 1, 2, 3, 4 e 5 mg L⁻¹ foi obtida pela mistura de 5 mL de padrão com 10 mL da solução reagente. Cada um dos padrões foi avolumado em balão volumétrico de 50 mL. O procedimento de análise para determinar o fósforo dos sobrenadantes do fracionamento foi realizado da mesma maneira que curva de calibração. O tempo de reação do sobrenadante com a solução reagente foi de 30 min. Por fim as leituras foram feitas em um espectrofotômetro (Shimadzu, modelo UV-1650PC) no comprimento de onda de 885 nm.

Figura 3. 1 – Esquema do fracionamento sequencial com Mehlich-1, Mehlich-3, Bray-1 e Olsen.

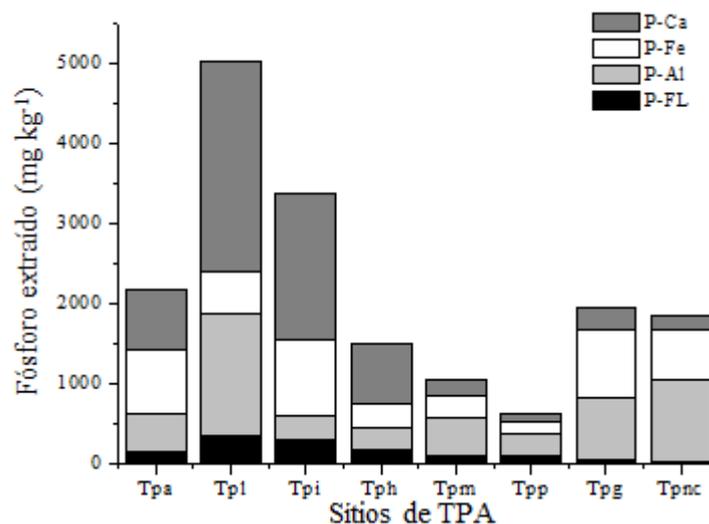


P-Ca = fósforo ligado ao cálcio, P-Al = fósforo ligado ao alumínio, P-Fe = fósforo ligado ao ferro e P-FL = fósforo fracamente ligado.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos pelo fracionamento de Chang e Jackson mostram uma variabilidade das concentrações de fósforo inorgânico em cada um dos sítios de TPA (Figura 3.2). O somatório das formas de fósforo de cada sítio também variou segundo o local amostrado. Nesse sentido, o sítio de Tpl mostrou maior potencial na disponibilidade de fósforo, por outro lado o sítio Tpp apresentou o menor potencial de extração no fracionamento. As maiores concentrações de P-Ca foram verificadas nos sítios de Tpl, Tpi e Tph. As outras frações alternam seus teores, ora prevalecendo a fração P-Al ou P-Fe, nos outros sítios amostrados. Como a maioria do fósforo inorgânico presente em TPA tem a sua origem associada a hidroxiapatita biogênica de ossos de peixes, ossos de mamíferos e quelônios (KÄMPF e KERN, 2005), a variabilidade dos resultados das formas de fósforo inorgânico pode estar associada ao estágio de intemperismo da TPA (SOUZA *et al.*, 2009). As formas de fósforo inorgânico do solo também podem variar com a frequência do uso do solo, que durante anos de exploração excessiva, especialmente a criação de gado em grande escala, têm destruído rapidamente vários sítios de TPA (GLASER e BIRK, 2012). Além disso, o fósforo inorgânico tem alta mobilidade devido à baixa capacidade de adsorção do fósforo em solos de TPA (MOREIRA, 2007).

Figura 3.2 - Distribuição das concentrações de fósforo do fracionamento sequencial de Chang e Jackson em solos de TPA.



P-Ca = fósforo ligado ao cálcio, P-Fe = fósforo ligado ao ferro, P-Al = fósforo ligado ao alumínio, P-FL = fósforo fracamente ligado.

Os resultados sugerem que o processo de intemperismo possibilita uma relação inversa entre os teores do fósforo inorgânico. O aumento das concentrações de P-Fe e P-Al é acompanhado pela redução do conteúdo de P-Ca. Uma explicação plausível para esse fenômeno é próprio processo de intemperismo associado à lixiviação; ou seja, uma quantidade razoável do P-Ca é lixiviada para os horizontes inferiores e as frações mais estáveis, formadas basicamente por P-Fe e P-Al, ficam retidas na camada superior (LIMA *et al.*, 2002; MOREIRA, 2007).

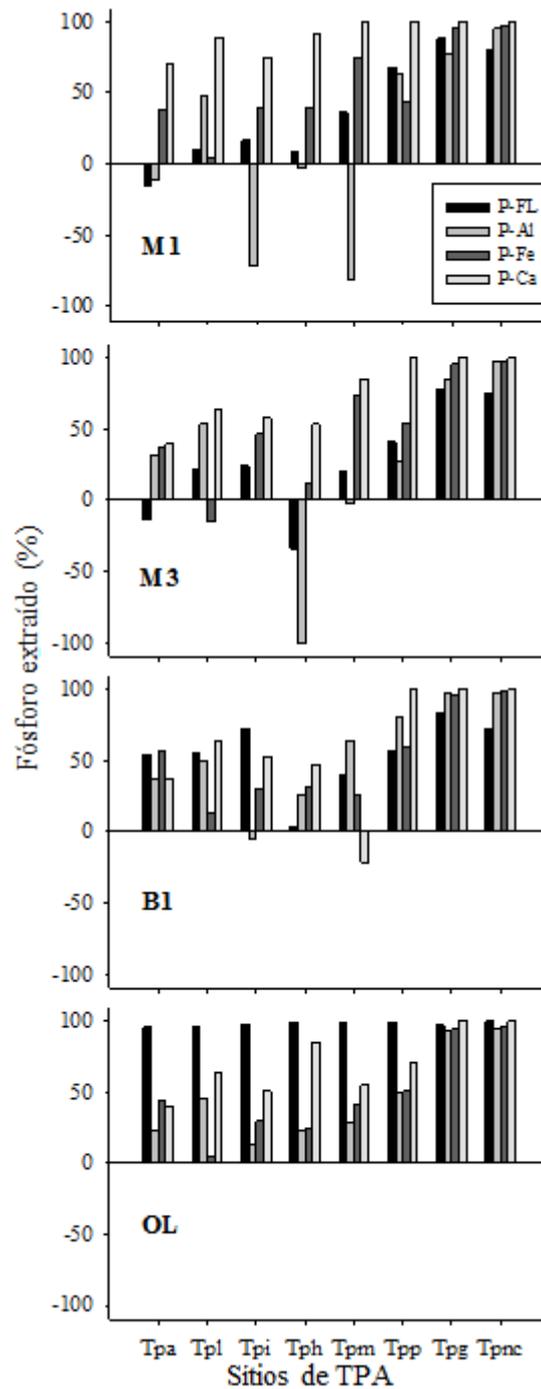
Para avaliar o efeito da extração de M1, M3, B1 e OL, no método de Chang and Jackson, a equação de percentagem de redução das formas de fósforo inorgânicas foi utilizada

$$PPE (\%) = \frac{FD - FAE}{FD} \times 100$$

Os valores próximos de 0% em *PPE*, sugere que as extrações com M1, M3, B1 e OL não foram eficazes para modificar as concentrações das formas de P-Ca, P-Al, P-Fe e P-FL, em amostras de TPA. Os valores positivos, tendendo a 100%, mostram uma forte influência dos extratores M1, M3, B1 e OL. Quando os valores são negativos, os extratores foram capazes de extrair outras formas de fósforo do solo.

A Figura 3.3 apresenta a distribuição de *PPE* do fracionamento do fósforo inorgânico em TPA, após o uso dos extratores M1, M3, B1 e OL. De modo geral foi possível verificar, que nos sítios Tpg e Tpnc, as formas de fósforo do fracionamento foram afetadas de maneira similar pelos quatro extratores. Nos outros sítios, todas as formas extraídas apresentaram comportamento diferenciado, com percentuais positivos e negativos, segundo as formas de fósforo e o sítio amostrado. Especificamente, para a fração de P-FL os valores aproximadamente 100%, após a extração com o OL, indica que esse extrator tem preferência na retirada do fósforo adsorvido no solo.

Figura 3.3 – Efeito das extrações do Mehlich-1 (M1), Mehlich-3 (M3), Bray-1 (B1) e Olsen (OL) nas formas de fósforo do método de Chang e Jackson em solos de TPA.

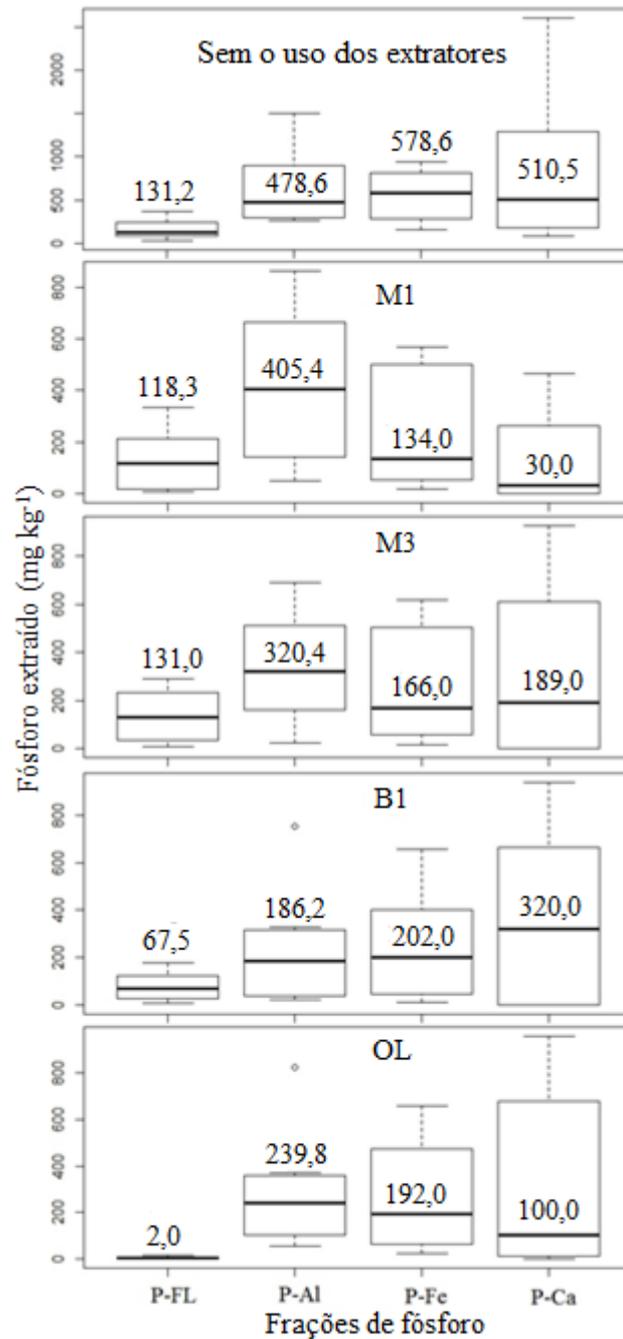


P-Ca = fósforo ligado ao cálcio, P-Fe = fósforo ligado ao ferro, P-Al = fósforo ligado ao alumínio, P-FL = fósforo fracamente ligado.

Foi possível notar que o M1 extrai preferencialmente a forma de P-Ca, e em menor quantidade as formas de P-FL, P-Al e P-Fe. Um comportamento similar também foi verificado com o uso do M3, entretanto ocorreu um equilíbrio na extração das formas de fósforo inorgânicas do solo. Um fato interessante, foi a presença de percentuais negativos nas frações P-FL, P-Al e P-Fe. Nesse sentido, a utilização dos extratores M1, M3 e B1 pode ter influenciado os mecanismos de remoção de fósforo da fase sólida do solo, e disponibilizado formas de fósforo não previstas no fracionamento de Chang e Jackson. Segundo Elrashidi (2001) os extratores M1, M3 e B1 são mais recomendados para solos ácidos, pois reagem com as formas P-Al, P-Fe e P-Mn, e seus mecanismos de remoção de fósforo da fase sólida do solo são os seguintes: i) dissolução ácida, ii) processos de adsorção e dessorção de ânions, iii) complexação de cátions, e iv) a hidrólise de cátions.

O box plot mostra os resultados correspondentes das concentrações de fósforo do fracionamento de Chang e Jackson antes e após o uso dos quatro extratores (Figura 3.4). Em todos os casos o box plot mostra diferença entre o primeiro e o segundo quartil; isto é, o comportamento dos dois quartis demonstra que os resultados têm uma distribuição normal assimétrica. Outro fato interessante é a presença de dois outlines, indicando que não houve alterações significativa nos valores observados. Os valores das medianas das concentrações do fracionamento depois do uso dos quatro extratores mostraram a seguinte tendência: i) para forma de P-FL, $M3 > M1 > B1 > OL$; ii) para forma de P-Al, $M1 > M3 > OL > B1$; iii) para a forma de P-Fe, $B1 > OL > M3 > M1$; e iv) para a forma de P-Ca, $B1 > M3 > OL > M1$. As tendências apresentadas mostram que o M1 extraiu preferencialmente o P-Ca e P-Fe, B1 a forma de P-Al e o OL a forma P-FL. Entretanto, o M3 foi o único extrator que conseguiu extrair todas as formas de fósforo de maneira equilibrada em todos os sítios de TPA.

Figura 3.4 – Box plot das concentrações da distribuição das frações do fósforo inorgânico do método de Chang e Jackson, antes e depois do uso dos extratores Mehlich-1 (M1), Mehlich-3 (M3), Bray-1 (B1) e Olsen (OL) em solos de TPA.



P-Ca = fósforo ligado ao cálcio, P-Fe = fósforo ligado ao ferro, P-Al = fósforo ligado ao alumínio, P-FL = fósforo fracamente ligado.

3.4. CONCLUSÕES

As concentrações das formas do fracionamento de fósforo inorgânico variaram com a solução extratora usada e o local de amostragem de TPA. Os Extratores M1, M3, B1 e OL modificaram as concentrações das formas P-FL, P-Al, P-Fe e P-Ca, previstas no método de Chang e Jackson, de maneira diferenciada, mostrando que M1 extraiu preferencialmente as formas de P-Ca e P-Fe, B1 o P-Al e OL o P-FL. Portanto o M3 foi o único extrator que extraiu todas as formas de fósforo do fracionamento de maneira equilibrada.

REFÊRENCIAS

- BRAY, R. H.; KURTZ, L. T. Determination of total, organic, and available forms of phosphorus in soils. **Soil Sci.** v. 59, p. 39–46, 1945.
- CAMPOS, M. C. C. *et al.* Caracterização e classificação de Terras Pretas Arqueológicas na Região do Médio Rio Madeira. **Bragantia**, v. 70, n. 3, p. 598–609, 2011.
- CAMPOS, M. C. C. *et al.* Caracterização física e química de Terras Pretas Arqueológicas e de solos não antropogênicos na região de Manicoré, Amazonas. **Revista Agro@mbiente**, v. 6, n. 2, p. 102–9, 2012.
- CHANG, S. C.; JACKSON, M. L. Fractionation of Soil phosphorus. **Soil Science**, v. 84, n. 2, p. 133–44, 1957.
- ELRASHIDI, M. **Selection of an appropriate phosphorus test for soils.** USDA NRCS, Lincoln, 2001. :2–3.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa. **Manual de análise do solo.** 2a ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solo; 1999.
- FALCÃO, N. P. de S.; BORGES, L. F. Efeito da fertilidade de Terra Preta de Índio da Amazônia Central no estado nutricional e na produtividade do mamão hawaí (*Carica papaya L.*). **Acta Amazônica**, v. 36, n. 4, p. 401–6, 2006.
- GERMAN, L. A. Historical contingencies in the coevolution of environment and livelihood: contributions to the debate on Amazonian Black Earth. **Geoderma**, v. 111, n. 3-4, p. 307–31, 2003.

GLASER, B.; BIRK, J. J. State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (Terra Preta de Índio). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 82, p. 39–51, abr. 2012.

KÄMPF, N.; KERN, D. C. **O solo como registro da ocupação humana pré-histórica na Amazônia**. 2005. p. 277–320. Cap. IV.

LIMA, H. N. *et al.* Pedogenesis and pre-Colombian land use of “Terra Preta Anthrosols” (“Indian black earth”) of Western Amazonia. **Geoderma**. v. 110, p. 1–17, 2002.

MEHLICH, A. **Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄ by North Carolina soil testing laboratoris**. Raleigh: University of North Carolina, 1953.

MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 15, n. 12, p. 1409–16, dez. 1984.

MOREIRA, A. Fertilidade, matéria orgânica e substâncias húmicas em solos antropogênicos da Amazônia ocidental. **Bragantia**. v. 66, p. 307–315, 2007.

NOVAIS, R.; KAMPRATH, E. J. Phosphorus supplying capacities of previously heavily fertilized soils. **Soil Sci Soc Am J**. v. 42, n. 6, p. 931–5, 1978.

OLSEN, S. R.; KHASAWNEH, F. E. **Use and limitations of physical-chemical criteria for assessing the status of phosphorus in soils**. In: The role of phosphorus in agriculture. Madison: American Society of Agronomy, 1980. p. 361–410.

OLSEN, S.R. *et al.* **Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate**. Washington DC: USDA, 1954. (Circular 939).

PIERZYNSKI, G. M. **Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters**. North Carolina: North Carolina State University; 2000. p. 102.

SANTOS, L. A. C. *et al.* Caracterização de Terras Pretas Arqueológicas no Sul do Estado do Amazonas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 37. n. 6, p. 825–36, 2013.

SILVA, F. W. R. Caracterização química e mineralogia de solos antrópicos (Terras Pretas de Índio) na Amazônia Central. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 35, p. 673–81, 2011.

SOUZA, K. W. *et al.* Phosphorous forms in cultivated Indian Black Earth (Anthrosols) of varying texture in the Brazilian Amazon. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 33, n. 1, p. 1347–55, 2009.

VAN RAIJ, B. Bioavailable tests: alternatives to standard soil extractions. **Commun Soil Sci Plant Anal**. v.29, n. 11-14, p. 1553–70, 1998.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho ficou evidenciado que o fósforo é um elemento que exerce papel importante nas TPA. Muito embora, as nuances do fósforo ainda não estão muito bem esclarecidas. Dentre as quais, no capítulo de revisão demonstrou-se que os fragmentos cerâmicos são fonte importante de fósforo para a TPA. A literatura é unânime em afirmar que o fósforo nas cerâmicas arqueológicas dos sítios de TPA foi adsorvido com o seu uso no cozimento de alimento.

Outro questionamento relacionado ao fósforo em TPA é sua estimativa feita basicamente com M1. Os resultados deste trabalho mostram que as quantidades de fósforo podem ser superestimadas de acordo com o sítio arqueológico estudado. Outro aspecto mostrado neste trabalho é que M3, B1 e OL extraem fósforo com variações entre si semelhantes. De maneira geral, M3 e B1 demonstraram capacidades semelhantes de extrair fósforo em TPA. Por outro lado, OL extrai baixas quantidades de fósforo em relações aos outros extratores.

A variabilidade das formas de fósforo inorgânico em TPA justifica a diferença nos resultados das extrações de fósforo com os extratores M1, M3, B1 e OL. O fracionamento das formas de fósforo inorgânicas mostrou que associação de fósforo com cálcio, alumínio e ferro dependem do sítio de TPA. Esse resultado sugere que novos estudos sejam efetuados com o objetivo de entender a variação das associações de fósforo com alumínio, ferro e cálcio em TPA. Essa contribuição certamente poderá aumentar o conhecimento do processo de intemperismo das hidroxiapatitas. A maior parte da literatura cita esse mineral como a principal fonte de fósforo em TPA.

Com certeza desvendar a interação do fósforo com os minerais que compõem as cerâmicas de TPA explicaria suas altas concentrações nestes objetos arqueológicos. Neste

trabalho ficou demonstrado que o fósforo nas cerâmicas arqueológicas de TPA estão mais associados ao cálcio. Além disso, a pulverização dos fragmentos cerâmicos sugere que as associações de fósforo com ferro e alumínio não devem ser descartadas. Sendo assim, novos estudos sobre a associação de fósforo na cerâmica poderiam contribuir para entender o papel desses artefatos arqueológicos na disponibilidade de fósforo para TPA.