

DATAÇÃO DA FRAÇÃO HUMINA DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO E SUA COMPARAÇÃO COM IDADES ^{14}C DE CARVÕES FÓSSEIS**Susy Eli Marques Gouveia e Luiz Carlos Ruiz Pessenda**

Centro de Energia Nuclear na Agricultura - Universidade de São Paulo - Piracicaba - São Paulo - SP

Ramon Aravena

University of Waterloo - Waterloo - N2L 3G1 - Ontario - Canada

Recebido em 30/10/98; aceito em 22/2/99

DATING OF THE HUMIN FRACTION OF SOIL ORGANIC MATTER AND ITS COMPARISON WITH ^{14}C AGES OF FOSSIL CHARCOAL. The radiocarbon dating of the soil organic matter (SOM) is a polemic subject, due mainly to the complexity of the formation of the soils and to the variable contamination from several sources. Soil samples from 4 different Brazilian localities were submitted to physical and chemical pre-treatment for the extraction of humin fraction, which is the most stable organic compound and theoretically the oldest and representative of the age of the SOM. The radiocarbon dating obtained from the total SOM and their humin fractions are compared to the ^{14}C ages from buried charcoals at similar depths. The radiocarbon ages obtained from such charcoals are, in most of the cases, concordant within the experimental errors of those obtained on humin fractions, or are in average 10% higher, with one exception. Thus, the ages on humin fractions could be assumed as the minimum ages for the associated soils, while the results obtained on total SOM, even at depths until 200 cm, exhibit pronounced contamination effect by modern carbon, rejuvenating their ages.

Keywords: charcoal; humin fraction; radiocarbon dating.**INTRODUÇÃO**

A datação da matéria orgânica do solo (MOS) é um assunto bastante controverso e os resultados são de difícil interpretação.

Uma das principais causas desta dificuldade relaciona-se à complexidade da formação do solo, que é um processo acumulativo contínuo e de decomposição de substâncias orgânicas nos horizontes, o que normalmente exclui a possibilidade de uma datação absoluta. Processos físicos ou químicos fracionam a MOS, separando-a em componentes com idades diferentes^{1, 2, 3, 4, 5}. Outra dificuldade é a contaminação dos solos, cujas fontes mais importantes são: invasão de raízes, infiltração de compostos orgânicos dissolvidos em água, influência de microorganismos e da fauna do solo, resultando no rejuvenescimento das idades obtidas⁶.

A datação de solos associada à outras técnicas pode fornecer informações pedogenéticas^{3, 7}, paleoambientais^{8, 9, 10, 11, 12}, interferência humana no ambiente^{12, 13}, entre outras.

Verifica-se, portanto, que há a necessidade de uma melhor compreensão para a questão relativa à datação de vários tipos de solos. Uma possibilidade envolve a análise de frações da matéria orgânica provenientes de camadas de solo, comparando-as com amostras fósseis de carvões e madeiras, soterrados naturalmente em profundidades similares.

Os fragmentos de carvão encontrados nos solos são considerados biologicamente inertes e fisicamente estáveis em relação a trocas isotópicas com o meio externo, sendo desta forma um dos materiais mais apropriados para a datação por ^{14}C . Ainda que eles absorvam compostos orgânicos provenientes de outras camadas do solo, um tratamento ácido-alcalino-ácido é suficiente, no entanto, para remover tais contaminantes¹⁴, sendo a datação por ^{14}C de carvões considerada inquestionável.

O principal objetivo do presente trabalho está baseado na comparação das datações da MOS total e da fração humina, que se apresenta como o composto orgânico mais estável e teoricamente o mais antigo e representativo da idade do solo^{15, 16, 17}. A

validade das datações da humina é verificada comparando-se com as idades ^{14}C de carvões encontrados em profundidades similares, em três distintas localidades, sendo Salitre no Estado de Minas Gerais, Jaguariúna e Botucatu em São Paulo.

Para a extração da humina do solo, fração da matéria orgânica humificada presente no resíduo insolúvel após tratamentos ácido-alcalino-ácido, adaptou-se uma metodologia baseada em pesquisas realizadas em solos de climas temperados³.

PARTE EXPERIMENTAL**Locais, Solos e Amostragem**

Para a comparação entre as datações da MOS total, que será denominada solo total, e da fração humina, são apresentados os resultados obtidos de solos de Londrina (PR), Piracicaba (SP), Altamira (PA) e Humaitá (AM). Para a comparação entre as huminas e os carvões, os locais amostrados foram: Salitre (MG), Jaguariúna (SP) e Botucatu (SP), estando todos os solos sob vegetações naturais (Tabela 1).

As amostragens foram feitas em trincheiras de aproximadamente 100 cm x 200 cm x 200 cm de profundidade. Aproximadamente 10 kg de amostra de solo foi coletada a cada 10 cm. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e devidamente identificadas.

No laboratório as amostras foram passadas em peneiras de malha grossa para o destorroamento e, durante o procedimento, retirou-se restos de raízes, vegetação, insetos, etc. Após secagem, as amostras foram passadas em peneiras de 2 mm, obtendo-se desta forma a terra fina seca ao ar (TFSA).

Os carvões foram amostrados das camadas de 10 cm de solo, sendo, portanto, os resultados representativos da média das idades dos carvões nessas camadas.

Em Humaitá e Botucatu efetuaram-se coletas em duas trincheiras, as quais encontram-se separadas por uma distância de aproximadamente 2 km e 1,5 km, respectivamente, denominadas H, H II e BOT, BOT II.

Tabela 1. Características dos locais de amostragem.

Locais (Estado)	Solos Classificação Brasileira	Vegetação	Localização Geográfica
LONDRINA (PR)	Terra Roxa Estruturada	Floresta Tropical Subperenifolia	23°19' S; 51°22' O
PIRACICABA (SP)	Latossolo Vermelho Escuro	Floresta Latifoliada Tropical	22°41' S; 47°40' O
ALTAMIRA (PA)	Terra Roxa Estruturada	Floresta Equatorial Subperenifolia	3°30' S; 52°53' O
SALITRE (MG)	Latossolo Vermelho-Amarelo	Floresta Semidecidual Mesófitica	19° S, 46°46' O
HUMAITÁ (AM)	Cambissolo Álico	Campo/Floresta Tropical	7°31' S, 63°2' O
JAGUARIÚNA (SP)	Latossolo Roxo	Floresta Semidecidual	22°40' S; 47°1' O
BOTUCATU (SP)	Latossolo Vermelho	Floresta Semidecidual	23° S; 48° O

PRÉ-TRATAMENTOS FÍSICO E QUÍMICO

Solos

Fracionamento granulométrico - solo total^{9, 10}

O procedimento descrito a seguir baseia-se em trabalhos realizados por Feller¹⁸ e Bruckert & Kilbertus¹⁹, com algumas adaptações para maior praticidade no processo.

Partindo-se de aproximadamente 2000 g de TFSA submeteu-se a amostra a um fracionamento granulométrico em que se utilizou um agitador automático contendo sucessivamente peneiras de 1 mm, 0,50 mm e 0,200 mm, durante 30 minutos, obtendo-se quatro frações, onde foram realizadas catações de resíduos orgânicos como raízes e insetos, com ajuda de uma pinça.

Em seguida realizou-se a flotação das respectivas frações para a eliminação de resíduos orgânicos vegetais, constituídos principalmente por pequenas raízes, em recipientes contendo 2 L de solução de HCl 0,01M³. Repetiu-se o processo até notar ausência de qualquer resíduo no sobrenadante.

A desagregação das frações maiores que 0,200 mm foi efetuada em frascos plásticos de 1 L contendo água destilada na proporção de 1:3 e mediante agitação rotativa com auxílio de esferas de vidro, por 2 horas. Obteve-se a fração menor que 0,200 mm por peneiramento úmido com água destilada. Submeteu-se a fração maior que 0,200 mm ao ultrassom durante 15 minutos para desagregação e novamente peneiramento.

Após a sedimentação, descartou-se o sobrenadante e colocou-se o resíduo em bandejas de alumínio para secar em estufa a 40°C durante 48 horas. Após a secagem, as amostras foram desagregadas em almofariz de porcelana e acondicionadas em sacos plásticos.

Posteriormente efetuou-se a síntese benzênica e a análise do ¹⁴C no Laboratório de ¹⁴C do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), através da técnica de espectrometria de cintilação líquida²⁰.

Extração química da humina^{9, 10}

A fração menor que 0,200 mm, obtida por fracionamento granulométrico (solo total), foi pré-tratada com 4 L de HCl 0,5M a 80°C durante 4 horas. Nesta etapa foram eliminados materiais leves em vias de humificação. Procedeu-se a lavagem do solo com água destilada em recipientes de 10 L, para

eliminar-se o ácido do pré-tratamento e compostos não humificados, até atingir um pH em torno de 4.

Tratou-se sucessivamente o resíduo com uma mistura de 10 L de solução de pirofosfato e hidróxido de sódio 0,1N, pH 13, com o objetivo de solubilização dos ácidos húmicos e fúlvicos. As extrações destes ácidos por sifonação foram feitas até as soluções sobrenadantes tornarem-se claras. O resíduo obtido foi submetido a repetidas lavagens com água destilada até atingir pH 4, iniciando-se a hidrólise ácida com 10 L de solução HCl 3M por um período de 12 horas a 100°C, para se eliminar resíduos orgânicos como: açúcares, proteínas, gorduras e contaminação com CO₂ atmosférico. Após lavagem final com água destilada até atingir pH 4, o resíduo foi seco em bandejas de alumínio a 40°C, desagregado em almofariz de porcelana e acondicionado em sacos plásticos para a posterior síntese benzênica.

Devido à baixa concentração de carbono nas amostras da fração humina e consequentemente, a quantidade de benzeno obtida ser, muitas vezes, inferior a 1 mL, requerendo significativa diluição com benzeno espectrográfico, afetando a precisão e exatidão do método, alíquotas de CO₂ da combustão das amostras de humina foram coletadas em recipientes especiais de vidro e enviadas ao Laboratório Isotrace em Toronto, Canadá, para análises de ¹⁴C por AMS (Accelerator Mass Spectrometry).

Carvões

Amostras de carvão foram pré-tratadas fisicamente com o auxílio de espátula metálica para a remoção de contaminantes. As amostras que apresentaram maiores massas (> 10 g), foram mantidas em solução de HCl 4% a 60°C por 4 horas para a remoção de carbonatos, ácidos fúlvicos e resinas, descartando-se a solução sobrenadante e lavando-se a porção insolúvel com água destilada até pH 6,5 aproximadamente.

Para a remoção de parte da lignina, tratou-se a fração insolúvel com solução de NaOH 2% a 60°C por 4 horas, lavou-se com água destilada e repetiu-se o tratamento com HCl 4% a frio por 3 a 4 horas para eliminar a possível contaminação do CO₂ atmosférico ocorrida durante o tratamento alcalino. Lavou-se o resíduo da amostra até pH 6,5, deixando-se secar em estufa para posterior combustão, síntese benzênica e análise do ¹⁴C no Laboratório de ¹⁴C do CENA, através da técnica de espectrometria de cintilação líquida²⁰.

As amostras que após o tratamento físico apresentaram massa inferior a 2 g, foram submetidas à combustão e alíquotas de

CO₂ separadas para a datação pela técnica de AMS no Laboratório Isotrace em Toronto, Canadá.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 e Figura 1 são apresentados os resultados das datações de solo total e humina de quatro locais em distintas regiões brasileiras.

As datações por ¹⁴C evidenciaram um crescimento regular da idade da MOS com a profundidade, como seria de se esperar. No geral, as camadas mais próximas da superfície apresentaram idades mais discrepantes, chegando a valores próximos de 200% (cf. Tabela 1). A 100 cm de profundidade os resultados para o solo total variaram entre 2360 anos AP ± 60 (Humaitá) e 3640 ± 90 (Altamira), atingindo 9340 ± 120 na camada entre 170-180 cm de profundidade em Londrina.

A mesma tendência foi observada nas huminas. A 100 cm de profundidade foram datadas entre 3090 ± 70 (Londrina) e 5960 ± 260 (Humaitá), sendo o valor mais antigo encontrado em Londrina, de 10800 anos AP na camada correspondente a 170-180 cm.

Comparando-se as datações, observou-se que para o solo de

Londrina, na camada 40-50 cm, a humina apresentou-se cerca de 209% mais antiga que o solo total. Com o aumento da profundidade a diferença diminuiu, sendo que em 90-100 cm a humina foi 29% mais antiga e 16% em 170-180 cm. Estes resultados provavelmente indicam uma maior influência de materiais recentes como raízes muito pequenas e ou percolação de ácidos orgânicos nas camadas superficiais, que rejuvenescem a MOS.

As amostras de humina de Piracicaba foram cerca de 28, 41 e 35% mais antigas. A camada 70-80 cm apresentou o valor de 2680 ± 70 para o solo total e 3440 ± 120 para a humina. Na camada 90-100 cm os valores foram 3030 ± 70 e 4260 ± 110 e em 110-120 cm o solo total apresentou o valor de 3260 ± 70 e a humina 4400 ± 120.

Apesar das datações realizadas nas amostras de solo total e humina de Altamira não representarem exatamente as mesmas camadas, verificou-se claramente através dos recursos interpolativos que as datações em huminas foram da mesma forma significativamente superiores, obtendo-se valores de cerca de 74 a 176% mais antigos.

Para as amostras da camada 90-100 cm em Humaitá, a humina apresentou uma idade 67% mais antiga na trincheira I.

Tabela 2. Resultados das datações por ¹⁴C de amostras de solo total e humina dos locais de estudo em relação à profundidade dos solos.

Locais	Profundidade (cm)	Idade ¹⁴ C (Anos AP)		Diferença (%) [*]
		Solo Total	Humina	
LONDRINA ¹⁰	40 - 50	820 ± 60	2530 ± 70	209
	90 - 100	2390 ± 60	3090 ± 70	29
	170 - 180	9340 ± 120	10800 ± 110	16
PIRACICABA ¹⁰	70 - 80	2680 ± 70	3440 ± 120	28
	90 - 100	3030 ± 70	4260 ± 110	41
	110 - 120	3260 ± 70	4400 ± 120	35
ALTAMIRA ¹⁰	40 - 50	1440 ± 70	(3970)	176
	50 - 60	(1870)	4570 ± 80	144
	70 - 80	2790 ± 80	(5950)	113
	90 - 100	3640 ± 90	(7270)	100
	100 - 110	(4230)	8100 ± 110	91
	110 - 120	4800 ± 80	(8590)	79
	130 - 140	(5650)	9810 ± 140	74
	140 - 150	4390 ± 90	n.d.	-
HUMAITÁ (H) ¹¹	90 - 100	3570 ± 130	5960 ± 260	67
H II ¹¹	90 - 100	2360 ± 60	5040 ± 530	114
	180 - 190	6130 ± 90	8170 ± 430	33

* Relativa ao solo total

Valores entre parêntesis são estimados por interpolação e utilizados para efeito de comparação

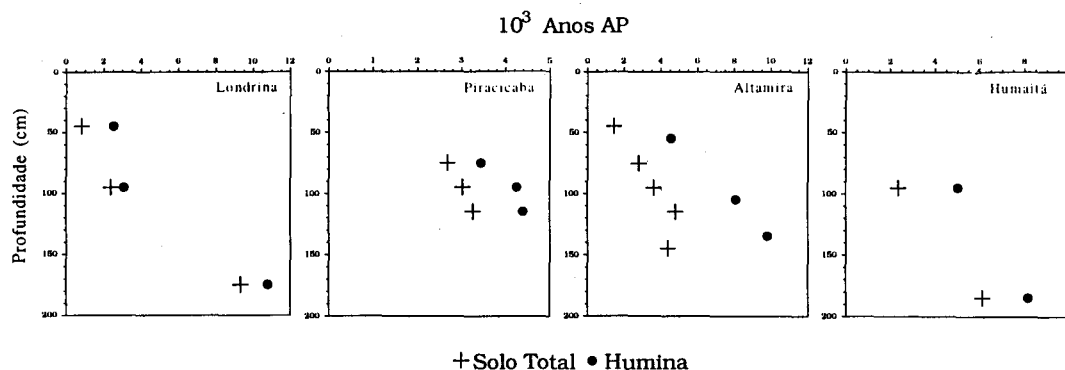


Figura 1. Comparações entre as datações do solo total e humina.

No caso de H II, este valor foi de aproximadamente 114%. Considerando que estes dois perfis encontram-se distantes 2 km, provavelmente este aspecto esteja relacionado ao fato de que na trincheira II, sob floresta, a quantidade de biomassa em decomposição como folhas, frutos, raízes, etc., é significativamente maior do que na área de transição campo-floresta, onde encontra-se a trincheira I, ocorrendo assim maior entrada de matéria orgânica recente por meio da atividade biológica e lixiviação, que irá incorporar-se à MOS, contaminando o perfil e consequentemente, tornando-o mais jovem.

Em todos os casos, as datações das huminas foram significativamente mais antigas do que as amostras de solo total nas mesmas profundidades. Provavelmente este fato relaciona-se à presença dos ácidos fúlvicos e húmicos que compõem o solo total e que rejuvenescem a MOS. Durante o preparo químico da humina, estes ácidos são removidos e consequentemente a fração humina residual torna-se mais antiga.

Com o objetivo de se avaliar as datações obtidas, na Tabela 3 e Figura 2 são apresentados os resultados obtidos em huminas e em carvões coletados nas mesmas profundidades em 4 distintas localidades.

Em Salitre os dois primeiros resultados até a profundidade de 100 cm foram concordantes dentro dos erros experimentais calculados. À profundidade entre 150-160 cm, a humina apresentou-se 7% mais jovem quando comparada com a idade do carvão. A diferença maior foi observada na camada de 190-200

cm. Amostra de carvão com idade de 8790 anos AP foi 27% mais antiga do que a da humina, ou seja, esta fração da MOS foi provavelmente mais afetada por uma significativa percolação de material orgânico recente.

Para as amostras de carvão coletadas em Jaguariúna observou-se praticamente o mesmo padrão de variações nas idades obtidas. As datações variaram, no caso, desde 4800 anos AP para a camada 70-80 cm até cerca de 9120 para a camada mais profunda. As datações em huminas mostraram uma boa concordância com as dos carvões nas três profundidades, sendo cerca de 9% mais antiga na camada de 150-160 cm. A discrepância maior foi observada na camada 200-210 cm onde a humina foi significativamente mais jovem em cerca de 1600 anos, ou seja, 18% relativa à do carvão. Estes resultados, a exemplo do Latossolo de Salitre, tanto no aspecto cronológico em todo o perfil (8800 anos para 200 cm em Salitre), como nas diferenças percentuais entre as datações em carvões e huminas, foram extremamente similares.

Em contraste com os solos de Jaguariúna e Salitre, em pelo menos uma amostra do solo de Botucatu (BOT), a humina mais superficial (60-70 cm) apresentou-se mais antiga que o carvão. Se levarmos em conta os erros experimentais das idades, constitui-se na única exceção. Este aspecto pode estar relacionado à intensa atividade biológica observada na área amostrada (BOT), podendo ser resultado de transporte de matéria orgânica de maiores profundidades.

Tabela 3. Resultados das datações por ^{14}C das huminas e carvões de diferentes profundidades em 4 locais de estudo.

Locais	Profundidade (cm)	Idade ^{14}C (Anos AP)		Diferença (%) [*]
		Humina	Carvão	
SALITRE ⁹	0 - 10	240 ± 70	160 ± 75	concordante
	90 - 100	3700 ± 80	3810 ± 80	concordante
	150 - 160	5550 ± 80	5930 ± 100	7
	190 - 200	6940 ± 80	8790 ± 100	27
JAGUARIÚNA	70 - 80	4770 ± 70	4800 ± 110	concordante
	110 - 120	4840 ± 220	4550 ± 70	concordante
	150 - 160	5820 ± 70	6330 ± 70	9
	200 - 210	7490 ± 350	9120 ± 90	22
BOTUCATU (BOT)	60 - 70	3930 ± 80	3040 ± 180	-23 (exceção)
	120 - 130	5110 ± 60	5500 ± 70	8
	180 - 190	6490 ± 120	6080 ± 300	concordante
BOT II	50 - 60	2490 ± 100	3080 ± 70	24
	90 - 100	3880 ± 50	4630 ± 80	19
	120 - 130	5010 ± 50	5660 ± 270	13

* Relativa à humina

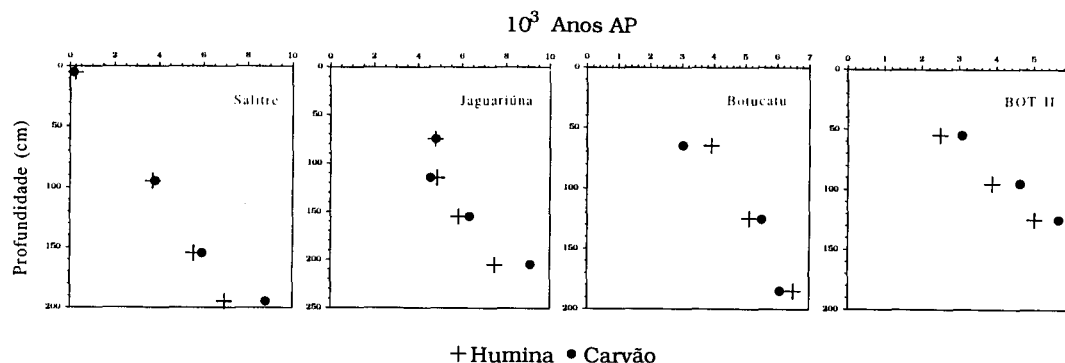


Figura 2. Comparações entre as datações da humina e dos carvões.

Na mesma Tabela 3 observa-se que as datações das amostras de carvão e humina dos Latossolos de Botucatu apresentaram dados cronológicos crescentes com a profundidade e idades relativamente concordantes: a maior diferença ocorreu na amostra BOT II, camada de 50-60cm, onde a humina apresentou-se aproximadamente 20% mais jovem. A diferença diminuiu em ambos os locais, com a profundidade, chegando até a serem concordantes, como em BOT à profundidade de 180-190 cm.

As datações por ^{14}C em huminas de solos de Salitre, Jaguariúna e Botucatu apresentaram-se similares, com valores variando desde aproximadamente 3700 a 4800 anos na camada de 90-100 cm, até 7500 ± 350 anos à profundidade de cerca de 200 cm.

Com base nestes resultados pode-se assumir que a humina é bastante útil na datação de solos, principalmente no que se refere até a profundidade estudada, onde apresentou-se em média cerca de 10% mais jovem que os carvões.

Em todos os solos estudados a fração residual (humina) apresentou datações mais similares aos carvões do que o solo total, mas mesmo assim devem ser consideradas como idades mínimas do solo.

CONCLUSÕES

A partir dos dados apresentados, verificou-se que uma estimativa da idade da MOS pode ser obtida através da datação da humina, fração mais estável obtida por pré-tratamentos físico e químico. Contaminações dos solos por diversas fontes, tais como as raízes de plantas modernas devem ser evitadas e ácidos orgânicos (húmicos e fúlvicos) extraídos quimicamente através, respectivamente, de processos físicos e tratamentos ácido-alcalino-ácido.

Apesar da fração humina residual, em todos os solos estudados, ter apresentado datações mais similares aos carvões do que a matéria orgânica total (solo total), ainda assim devem ser consideradas como a idade mínima do solo. As idades são em média 10% inferiores às obtidas em carvões.

Na ausência de carvões, cujas datações são inquestionáveis, pode-se utilizar a humina na datação do solo, principalmente no que se refere aos primeiros 150 cm de profundidade.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP (95/3037-2, 95/5047-5, 96/1447-1 e 96/12777-2) e ao PRONEX (41.96.0938.00) pelo suporte financeiro. À M.V.L.

Cruz, ao R. Roveratti e C. Bonini do Laboratório de ^{14}C do CENA/USP, pelo preparo das amostras.

REFERÊNCIAS

1. Campbell, C. A.; Paul, E. A.; Rennie, D. A.; McCallum, K. J.; *Soil Sci.* **1967**, *104*, 217.
2. Scharpenseel, H. W.; Ronzani, C.; Pietig, F. In *Symposium on the Use of Isotopes and Radiation in Soil Organic Matter Studies*, July 1968, Proceedings. IAEA; Vienna, 1968; p 67.
3. Martel, Y. A.; Paul, E. A.; *Soil Science of America Proceedings* **1974**, *38*, 501.
4. Goh, K. M.; Rafter, T. A.; Stout, J. D.; Walker, T. W.; *N. Z. J. Soil Sci.* **1976**, *27*, 89.
5. Trumbore, S. E. In *Mass spectrometry of soils*; Boutton, T. W.; Yamasaki, S. I., Ed.; Marcel Dekker; New York, 1996; p 311.
6. Nowaczyk, B.; Pazdur, M. F.; *Quaestiones Geographicae* **1990**, *11/12*, 135.
7. Boulet, R.; Pessenda, L. C. R.; Telles, E. C. C.; Melfi, A. J.; *C. R. Acad. Sci., Ser. II* **1995**, *320*, 287.
8. Desjardins, T.; Carneiro Filho, A.; Mariotti, A.; Chauvel, A.; Girardin, C.; *Oecologia* **1996**, *108*, 749.
9. Pessenda, L. C. R.; Aravena, R.; Melfi, A. J.; Telles, E. C. C.; Boulet, R.; Valencia, E. P. E.; Tomazello, M.; *Radiocarbon* **1996a**, *38*, 191.
10. Pessenda, L. C. R.; Valencia, E. P. E.; Camargo, P. B.; Telles, E. C. C.; Martinelli, C. A.; Cerri, C. C.; Aravena, R.; Rozanski, K.; *Radiocarbon* **1996b**, *38*, 203.
11. Pessenda, L. C. R.; Gouveia, S. E. M.; Aravena, R.; Gomes, B. M.; Boulet, R.; Ribeiro, A. S.; *Radiocarbon* **1998**, *40*, 1013.
12. Piperno, D. R.; Bush, M. B.; Colinvaux, P. A.; *Quatern. Res.* **1990**, *33*, 108.
13. Saldarriaga, J. G.; West, D. C.; *Quatern. Res.* **1986**, *26*, 358.
14. European Science Foundation *Handbooks for archaeologists*. 1.ed. Strasbourg; ESF, 1985; 65p. (Radiocarbon Dating, 3).
15. Balesdent, J.; *Sci. Total Environ.* **1987**, *62*, 405.
16. Balesdent, J.; Guillet, B.; *Sci. sol* **1992**, *2*, 93.
17. Becker-Heidmann, P.; Liang-WU, L.; Scharpenseel, H. W.; *Z. Pflanzenernähr. Bodenk* **1988**, *151*, 37.
18. Feller, C.; *Cah. ORSTOM, Sér. Pédol.* **1979**, *18*, 339.
19. Bruckert, S.; Kilbertus, G.; *Plant Soil* **1980**, *57*, 271.
20. Pessenda, L. C. R.; Camargo, P. B.; *Quím. Nova* **1991**, *14*, 98.