

GEOQUÍMICA DE ALGUNS SOLOS BRASILEIROS

Daniel Vidal Pérez ¹

Marcelo Francisco da Costa Saldanha ²

Neli do Amaral Meneguelli ³

Josino Costa Moreira ⁴

Delmo Santiago Vaitsman ⁵

A análise geoquímica de solos é muito utilizada para identificar áreas com alta e baixa concentração de elementos traços (Welch et al., 1991), além de ser um excelente critério para julgar a extensão de acumulação de um determinado metal no solo (Gupta, 1991), o que pode orientar os estudos da potencialidade de ocorrência de problemas nutricionais (em plantas e animais), de saúde e ambientais.

As informações referentes à composição química dos solos brasileiros são escassas e encontram-se concentradas em algumas regiões do país, notadamente em São Paulo (Malavolta et al., 1991), e para alguns elementos, geralmente micronutrientes (Valadares, 1975; Valadares & Catani, 1975; Valadares & Camargo, 1983).

O objetivo do trabalho é, portanto, determinar os teores de vários elementos químicos em horizontes diagnósticos superficiais (A) e subsuperficiais (B) de solos brasileiros representativos e correlacioná-los com outras propriedades dos solos.

Foram selecionados, inicialmente, quinze perfis de solo da soloteca da Embrapa Solos, cuja classificação, localização e características pedológicas relevantes encontram-se na Tabela 1, sendo que, em cada perfil, foram escolhidos os horizontes diagnósticos superficiais (A) e subsuperficiais (B) para realizar-se a quantificação dos vários elementos pretendidos (Co, Cr, Cu, Mo, Pb, Zn, Mn, Fe, Cd, Sr, Zr, Ba, Rb, Cs, Nb, U, Th, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

¹ Eng. Agrôn., M.Sc., Embrapa-Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Solos), Rua Jardim Botânico, 1.024, CEP 22460-000, Jardim Botânico, Rio de Janeiro, RJ. E-mail: daniel@cnps.embrapa.br.

² Químico, M.Sc., Embrapa Solos.

³ Eng. Agrôn., M.Sc., Embrapa Solos.

⁴ Químico, Ph.D., FIOCRUZ-CESTEH.

⁵ Químico, Ph.D., UFRJ-CT-IQ-DQA.

TABELA 1. Classificação, localização e algumas características pedológicas das 30 amostras de solos selecionadas.

Amostra	Classificação	Localização (Município, Estado)	Profundidade cm	Argila g/kg	C.Org. g/kg	Material de origem
Perfil 1	Podzólico Vermelho-Amarelo	Tibagi, PR	0-16 330-390	110 120	6,6 0,5	arenito
Perfil 2	Podzólico Vermelho-Amarelo	Carmópolis, SE	0-20 150-160	130 380	12,2 1,7	sedimento argilo-arenoso
Perfil 3	Podzólico Vermelho-Amarelo	Campo Alegre, AL	0-45 145-200	100 530	6,3 2,3	sedimento argilo-arenoso
Perfil 4	Podzólico Vermelho-Amarelo	Boa Vista, RR	0-5 158-250	260 590	14,4 1,5	granito/ granodiorito
Perfil 5	Podzólico Vermelho-Amarelo	Tefé, AM	0-7 95-120	190 440	19,9 1,4	sedimento pelítico/psamítico
Perfil 6	Latossolo variação Una	São Gotardo, MG	0-10 239-280	820 900	28,8 3,4	tufito básico
Perfil 7	Latossolo Vermelho-Escuro	Goianópolis, GO	0-23 95-130	480 550	23,1 4	metamórfica
Perfil 8	Gley Húmico	Planaltina, DF	0-18 70-110	540 610	16,5 3	filitos
Perfil 9	Latossolo Bruno/ Latossolo Roxo	Xanxerê, SC	0-20 20-47	770 810	18,4 17,3	basalto
Perfil 10	Latossolo Amarelo	Acará, PA	0-16 > 200	120 400	11,7 1,7	sedimento argilo-arenoso
Perfil 11	Brunizem	Corumbá, MS	0-10 45-75	120 280	13,2 2,5	granito/gnaisse
Perfil 12	Latossolo Bruno	S. Francisco de Paula, RS	0-9/12 > 160	690 360	46,3 1,8	basalto
Perfil 13	Podzólico Vermelho-Escuro	Rio Branco, AC	0-10 143-220	190 500	13,7 2	sedimento argilo-arenoso
Perfil 14	Podzólico Vermelho-Escuro	Catende, PE	0-25 > 130	430 370	16,6 1,9	migmatito granitóide
Perfil 15	Podzol Hidromórfico	Quissamã, RJ	0-10 > 90	10 70	11,5 48,7	sedimento arenoso marinho

Adotou-se a digestão com “aqua regia” (Berrow & Stein, 1983) por ser a mais utilizada por instituições que certificam amostras de solo (como exemplo, as amostras BCR) e por ser adotada em certos países, como a Grã-Bretanha e a França, como método padrão. Além disso, admite-se que esse extrator forneça uma estimativa razoável do máximo disponível para a planta ou para as águas subterrâneas (Diaz-Barrientos et al., 1991). Pesou-se cerca de 1,0000 g de TFSE (terra fina seca em estufa) em balão de fundo chato de 125 ml de capacidade e adicionaram-se 3 ml de água, a fim de formar uma pasta. Acrescentaram-se, em seguida, 9,0 ml de ácido clorídrico e 3,0 ml de ácido nítrico, ambos concentrados. Após conectar o balão a um condensador de refluxo, deixou-se a mistura em ebulição branda por duas horas, em chapa de aquecimento termostatizada. Depois do resfriamento, rinsou-se o condensador de refluxo com não mais que 30 ml de água. Filtrou-se a solução para balão volumétrico de 25 ml e lavou-se o papel de filtro e o resíduo com alguns mililitros de ácido nítrico 2 M preaquecidos (em torno de 50°C). Deixou-se esfriar e diluiu-se até a marca com ácido nítrico 2 M.

A água utilizada nas análises foi obtida de um purificador NANOpure, tendo resistividade em torno de 18 M Ω /cm², sendo purificada imediatamente antes do seu uso e estocada em recipiente de polietileno transparente (Zief & Mitchell, 1976).

Toda a vidraria utilizada (béqueres, balões volumétricos, balões de fundo chato, balões volumétricos de polimetilpentano e béqueres de polietileno) foi previamente descontaminada utilizando imersão em HCl 1:1, seguida do mesmo procedimento com HNO₃ 1:1 e água ultrapura recém preparada em abundância, conforme Moody & Beary (1982).

A análise dos elementos Co, Cr, Cu, Mo, Pb, Zn, Mn e Fe foi realizada na Embrapa Agroindústria de Alimentos em um ICP-AES da marca Spectro, modelo Spectroflame. As linhas analíticas utilizadas foram respectivamente de 308,2; 267,7; 324,8; 202; 220,4; 206,2; 257,6 e 259,9 nm. Os limites de detecção, em mg/kg de TFSE, encontrados para os elementos listados anteriormente foram: 0,112; 0,362; 0,212; 0,450; 0,287; 0,325; 0,112 e 0,625.

A determinação dos outros elementos foi realizada segundo a técnica de espectrometria de massa com fonte de plasma (ICP-MS). O equipamento utilizado foi o ELAN 5000 (Sciex - Perkin Elmer) da PUC-RJ e o método de calibração foi o “Totalquant”, onde a atualização dos fatores de resposta (íons.seg⁻¹. [mg/kg]⁻¹) foi feita com uma solução multielementar de 32 elementos.

RESULTADOS PRELIMINARES E DISCUSSÃO

1) Ferro (Fe), Manganês (Mn), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Molibdênio (Mo), Cobalto (Co), Cromo (Cr) e Chumbo (Pb)

Os valores obtidos (em mg/kg de TFSE, exceto para o Fe) variaram da seguinte forma para as trinta amostras analisadas: 0,1 a 76,8 g/kg de Fe; 0,87 a 1732,38 de Mn; 2,15 a 165,07 de Cu; 0,32 a 63,02 de Zn; 1,28 a 10,14 de Mo; 0,30 a 54,79 de Co; 7,46 a 148,54 de Cr; 0,52 a 36,55 de Pb. Convém ressaltar que, em muitos casos, não se obtiveram valores para certas amostras analisadas, pois o teor do elemento a ser determinado estava abaixo do limite de detecção do aparelho (Tabela 2).

Com respeito à variação em profundidade, os elementos Co, Cu, Cr, Fe e Zn tenderam a se concentrar no horizonte B, o Mn tendeu a se concentrar no horizonte A e os elementos Mo e Pb não revelaram, para as amostras analisadas, nenhuma tendência.

Considerando todas as trinta amostras (horizontes A e B diagnósticos), observou-se uma correlação positiva e, no mínimo, significativa ($P < 0,05$) entre os valores de Fe e os dos outros elementos estudados (Tabela 3), indicando uma forte associação entre eles, o que já foi constatado por outros autores (Kabata-Pendias & Pendias, 1985; Alloway, 1990). A exceção é o molibdênio que apresenta correlação negativa e significativa ($P < 0,05$) com todos os outros sete elementos (Tabela 3).

TABELA 2. Teores de ferro, manganês, cobre, zinco, molibdênio, cobalto, cromo e chumbo determinados nas trinta amostras de solo analisadas.

Amostra *	Fe	Mn	Cu	Zn	Mo	Co	Cr	Pb
	g/kg	mg/kg						
Perfil 1A	4,7	13,325	nd	6,09	5,82	nd	nd	nd
Perfil 1B	9,2	nd	nd	8,55	4,54	nd	nd	nd
Perfil 2A	6,8	46,19	nd	5,26	4,65	1,81	nd	2,07
Perfil 2B	23,4	15,46	6,96	22,42	7,31	6,44	26,95	17,75
Perfil 3A	1,5	4,29	nd	6,35	7,56	2,96	nd	8,67
Perfil 3B	9,7	0,87	nd	20,97	10,14	nd	7,46	nd
Perfil 4A	13,0	611,25	2,15	14,59	3,01	1,10	9,69	3,12
Perfil 4B	39,7	215,12	17,7	20,00	3,29	1,60	61,49	0,52
Perfil 5A	16,5	19,67	nd	6,65	6,84	nd	nd	nd
Perfil 5B	30,5	27,66	nd	16,31	5,17	0,30	14,76	1,70
Perfil 6A	61,9	73,00	nd	14,54	nd	0,86	134,50	4,21
Perfil 6B	76,0	nd	nd	16,39	3,34	0,82	132,75	5,05
Perfil 7A	73,1	325,77	42,51	nd	nd	10,29	144,15	7,24
Perfil 7B	68,3	198,10	44,59	nd	nd	10,52	148,54	7,03
Perfil 8A	11,2	7,82	22,24	nd	4,58	nd	55,71	7,96
Perfil 8B	5,7	nd	43,69	nd	8,50	nd	70,06	nd
Perfil 9A	75,8	675,57	115,51	44,81	nd	23,25	37,86	17,26
Perfil 9B	76,0	726,45	141,28	58,09	nd	37,88	37,88	18,70
Perfil 10A	4,4	15,43	nd	nd	9,95	nd	12,86	nd
Perfil 10B	12,8	28,97	nd	nd	5,40	1,41	47,46	nd
Perfil 11A	7,8	437,45	2,96	nd	3,52	3,43	14,93	3,23
Perfil 11B	17,5	374,23	4,01	nd	1,28	6,49	29,04	1,53
Perfil 12A	76,8	765,85	165,07	63,02	nd	50,57	26,95	36,55
Perfil 12B	75,8	755,19	163,40	50,39	nd	54,79	24,03	14,22
Perfil 13A	17,7	1.732,38	7,84	nd	8,37	9,67	15,91	10,90
Perfil 13B	43,6	493,78	15,74	0,32	2,12	5,62	43,01	13,30
Perfil 14A	70,3	1.326,65	36,97	58,42	nd	50,20	110,41	16,30
Perfil 14B	76,6	681,90	33,33	52,57	nd	36,46	138,01	14,49
Perfil 15A	0,1	nd	nd	nd	8,97	nd	nd	nd
Perfil 15B	nd	nd	nd	4,99	9,37	nd	nd	nd

nd = abaixo do limite de detecção

* a letra depois do número do perfil representa o horizonte superficial (A) e subsuperficial (B)

TABELA 3. Coeficiente de correlação de Pearson (r) calculado entre os oito elementos analisados e os teores de argila, carbono orgânico e molibdênio das trinta amostras em estudo.

Característica	Argila	Mn	Cu	Zn	Mo	Co	Cr	Pb
Fe	0,789***	0,461*	0,668***	0,699***	-0,830***	0,719***	0,689***	0,656***
Argila	-----	0,1735 n.s.	0,580***	0,567**	-0,591***	0,719***	0,603***	0,496**
Carbono	-0,034 n.s.	0,135 n.s.	0,259 n.s.	0,184 n.s.	-0,077 n.s.	0,223 n.s.	-0,023 n.s.	0,319 n.s.
Mo	-0,591***	-0,415*	-0,563**	-0,543**	-----	-0,623***	-0,581***	-0,532**

* P<0,05 ** P<0,01 *** P<0,001 n.s. = não significativo

Convém ressaltar, também, que a maioria dos elementos analisados se correlaciona positivamente com o teor de argila (Tabela 3), a não ser o Mn e o Mo, sugerindo, então, que a interação entre esses seis elementos, já citada anteriormente, deva estar relacionada com a acumulação de argila e/ou oxihidróxidos.

Como alguns autores sugerem que o conteúdo total de qualquer elemento no material de origem reflete no seu conteúdo no solo (Sillanpaa, 1972; Kabata-Pendias & Pendias, 1985; Alloway, 1990), buscou-se relacionar a presença, em maior ou menor teor, de cada elemento analisado com o material de origem dos quinze perfis estudados.

De maneira geral, o que se observa é que os menores teores obtidos (considerando-se também aqueles abaixo do limite de detecção) estão relacionados a sedimentos areno-argilosos de cronologia variada. A exceção é o molibdênio, em que ocorre o inverso, ou seja, os maiores valores (acima de 4,5 mg/kg) são encontrados em solos derivados desses sedimentos.

O basalto apareceu sempre como um dos materiais de origem dos solos que apresentaram os maiores teores determinados de Fe, Mn, Cu, Zn, Pb e Co (acima de 60 g/kg, 650 mg/kg, 100 mg/kg, 40 mg/kg, 10 mg/kg e 20 mg/kg, respectivamente) nos horizontes superficiais e subsuperficiais diagnósticos.

O migmatito granitóide teve comportamento idêntico ao basalto, exceto no caso do Cu, em que se encontram valores menores, e do Cr, em que se encontram valores maiores.

O tufito e a rocha metamórfica também relacionaram-se com solos que apresentavam elevados teores de Fe e Cr (acima de 60 g/kg e 100 mg/kg, respectivamente).

2) Terras Raras

Os elementos químicos denominados Terras Raras são em número de quinze, pertencem ao subgrupo IIIB da tabela periódica (Série dos Lantanídeos) e apresentam número atômico entre 57 e 71. Desses, só o Promécio (Pm) não ocorre naturalmente.

O estudo das Terras Raras é importante na interpretação de vários processos geoquímicos e pode ser utilizado na avaliação do risco de contaminação ambiental pela atividade humana. Contudo, poucas são as pesquisas sobre esses elementos em solos.

Os elementos Terras Raras são normalmente divididos em dois grupos: os "leves" ("light"), que são representados por La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu; e os "pesados" ("heavy"), que são os restantes. Os teores das Terras Raras "leves" são, em geral, maiores do que o das Terras Raras "pesadas" (Tabela 4), o que está de acordo com o que se encontra em literatura (Tang et al., 1980; Gotoh & Yoshino, 1990).

O conteúdo total de Terras Raras variou entre 60,1 e 152.763,1 µg/kg, sendo, em média, menor que os valores encontrados em alguns solos citados por Kabata-Pendias & Pendias (1985) e em solos da China (Tang et al., 1980) e próximo dos valores encontrados no Japão (Gotoh & Yoshino, 1990).

TABELA 4. Teores de elementos Terras Raras das trinta amostras de solo analisadas.

Amostra*	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	µg/kg													
Perfil 1A	3.709,0	9.145,0	460,2	1.533,0	196,0	29,3	139,8	15,0	60,2	10,5	25,2	2,9	16,8	2,4
Perfil 1B	3.885,4	13.479,8	695,2	2.174,2	309,5	54,9	275,8	28,7	104,8	18,7	47,4	6,2	31,2	3,7
Perfil 2A	7.120,0	9.352,0	849,4	2.378,0	296,2	30,3	77,3	19,3	61,0	8,7	19,1	2,1	9,6	1,8
Perfil 2B	13.670,0	16.460,0	1.375,0	3.802,0	478,5	72,8	318,6	32,9	130,5	20,3	49,0	5,1	33,4	4,2
Perfil 3A	1.762,0	2.292,0	172,2	474,1	56,5	4,3	37,2	3,6	14,0	2,1	5,4	0,5	2,2	0,4
Perfil 3B	3.986,0	4.660,0	343,4	873,9	97,3	11,4	74,5	7,9	32,3	5,7	14,0	1,1	9,0	1,1
Perfil 4A	10,5	44,4	1,1	3,1	0,4	0,1	0,3	nd	0,1	nd	nd	nd	nd	nd
Perfil 4B	34,7	179,1	5,1	16,4	2,5	0,4	1,5	0,1	0,5	0,1	0,2	nd	0,1	nd
Perfil 5A	2.460,0	3.334,0	278,1	812,1	105,8	16,9	67,0	7,1	29,0	4,7	10,8	1,3	8,5	0,8
Perfil 5B	5.309,0	6.662,0	549,6	1.575,0	210,4	35,5	101,6	13,3	50,0	9,1	22,5	2,3	15,6	2,1
Perfil 6A	11.820,0	53.220,0	1.339,0	3.648,0	369,9	79,7	291,0	19,7	52,5	6,4	18,5	1,5	8,4	1,3
Perfil 6B	14.900,0	62.620,0	1.743,0	4.866,0	506,4	106,9	362,6	25,4	61,8	7,9	22,2	1,7	10,3	1,4
Perfil 7A	13.880,0	41.650,0	2.157,0	6.759,0	836,5	105,7	541,6	54,8	223,9	34,8	90,2	10,4	68,5	8,7
Perfil 7B	6.718,0	32.260,0	1.080,0	3.470,0	478,2	84,0	313,4	32,2	134,8	24,4	65,3	8,8	61,0	8,8
Perfil 8A	7.100,0	13.180,0	1.146,0	3.424,0	541,9	92,5	319,9	36,6	150,2	22,9	53,5	6,5	41,2	5,0
Perfil 8B	8.512,0	10.600,0	1.323,0	3.846,0	562,8	95,5	312,9	36,8	144,1	22,4	55,5	6,5	43,0	5,5
Perfil 9A	32.320,0	49.210,0	5.043,0	16.330,0	2.224,0	533,4	1.489,0	171,3	680,3	109,6	264,1	29,5	180,5	22,7
Perfil 9B	50.950,0	58.800,0	8.315,0	26.080,0	3.454,0	810,0	2.214,0	239,1	998,0	158,5	401,0	41,8	267,8	34,7
Perfil 10A	876,6	978,9	85,3	213,2	23,7	5,5	19,1	1,9	7,3	1,0	1,9	0,3	2,1	0,2
Perfil 10B	3.692,0	4.823,0	347,7	943,6	107,7	19,0	72,7	6,9	22,3	3,7	8,4	0,9	5,4	0,9
Perfil 11A	6.170,0	10.230,0	878,0	2.736,0	387,8	72,5	275,7	32,7	143,5	24,2	60,2	6,8	43,5	5,8
Perfil 11B	10.360,0	14.960,0	1.452,0	4.533,0	646,2	118,4	464,8	53,3	242,9	40,8	109,8	12,2	71,5	9,4
Perfil 12A	17.040,0	25.130,0	2.442,0	8.145,0	1.337,0	322,9	1.050,0	151,5	800,3	151,2	387,9	47,8	300,7	39,0
Perfil 12B	13.790,0	32.320,0	2.075,0	6.815,0	1.123,0	258,9	812,8	113,8	595,4	108,9	281,5	37,7	250,1	32,0
Perfil 13A	5.102,0	10.810,0	601,5	1.903,0	227,7	48,6	163,1	17,0	68,4	10,1	23,4	2,7	11,2	1,6
Perfil 13B	11.010,0	16.930,0	1.323,0	3.982,0	545,1	98,8	343,9	34,7	123,7	18,5	47,2	4,7	30,1	3,9
Perfil 14A	26.100,0	46.800,0	3.239,0	9.743,0	1.229,0	281,9	887,5	99,8	409,8	71,0	188,3	20,5	133,7	18,5
Perfil 14B	34.480,0	46.100,0	4.748,0	15.120,0	1.884,0	453,4	934,5	148,9	627,9	104,9	278,6	31,7	195,9	26,1
Perfil 15A	30,2	33,1	1,9	1,4	0,3	nd	0,7	nd	0,1	0,1	0,4	nd	nd	0,1
Perfil 15B	2.306,0	2.957,0	230,9	642,5	83,1	9,4	58,1	7,4	29,2	4,7	11,7	1,2	6,7	0,9

nd =
abaixo do
limite de
detecção

Pesq. and. CNPS, n.4, outubro 1997, p.6

* a letra depois do número do perfil representa o horizonte superficial (A) e subsuperficial (B)

Com respeito à variação em profundidade, todos os quatorze elementos analisados mostraram uma franca tendência em se concentrar no horizonte B, o que sugere uma relação com a argila ou o ferro, conforme já observado por Waber (1991), citado por Miekeley et al. (1994), e Xing & Dudas (1993). Considerando todas as trinta amostras analisadas, encontraram-se correlações positivas e altamente significativas ($P < 0,001$) tanto entre o teor de ferro e o de Terras Raras, como também entre o teor de argila e o de Terras Raras, corroborando, assim, a observação anterior (Tabela 5).

TABELA 5. Coeficiente de correlação de Pearson (r) calculado entre os elementos Terras Raras (divididos em Total, "Leves" e "Pesados") e os teores de argila, carbono orgânico e ferro das trinta amostras em estudo.

Característica	"Leves"	"Pesados"	Total
Argila	0,6563 ***	0,4933 **	0,6543 ***
Ferro	0,8515 ***	0,7309 ***	0,8514 ***
Carbono	0,1283 n.s.	0,2277 n.s.	0,1316 n.s.

** $P < 0,01$ *** $P < 0,001$ n.s. = não significativo

Dois importantes regras, derivadas de outros trabalhos (Gerasimovskii, 1959; Gotoh & Yoshino, 1990) em solo e rocha, também puderam ser constatadas em todas as amostras: 1) Terras Raras, cujos valores do peso atômico são pares, tendem a ser mais abundantes que os seus vizinhos ímpares; 2) a abundância das Terras Raras diminui com o aumento do peso atômico, tanto para os pares como para os ímpares. As Tabelas 4 e 5 ilustram bem essas duas observações.

Como alguns autores sugerem que o conteúdo total de qualquer elemento no material de origem reflete no seu conteúdo no solo (Sillanpaa, 1972; Kabata-Pendias & Pendias, 1985; Alloway, 1990), buscou-se relacionar a presença, em maior ou menor teor, das Terras Raras, divididas em "leves" e "pesadas", com o material de origem descrito na classificação dos perfis.

De maneira geral, observa-se que os maiores teores obtidos dos elementos Terras Raras "pesados" (> 1 mg/kg), tanto no horizonte A como no B, estão associados aos solos cujo material originário descrito é basalto (Perfis 9 e 12) ou migmatito (Perfil 14). Os menores valores estão relacionados, em sua maioria, a solos derivados de sedimentos ou rochas sedimentares. Os elementos Terras Raras "leves" apresentam comportamento similar, sendo que os maiores teores (> 40 mg/kg), além de serem encontrados em solos originados de basalto e migmatito, também são encontrados em um solo derivado de tufito (Perfil 6). Os menores valores também estão associados, mais freqüentemente, a solos derivados de sedimentos ou rochas sedimentares.

Dutra (1989) e Gotoh & Yoshino (1990) comentam que, através de diagramas de normalização, pode-se avaliar a ocorrência de anomalias de abundância de elementos Terras Raras, as quais podem revelar variações nos processos de formação de materiais naturais. Estes gráficos são construídos com base na razão, para cada elemento, entre a sua concentração na amostra e a concentração existente nos condritos (Haskin et al., 1968). Estes valores são colocados, então, no eixo Y do gráfico, cuja escala é logarítmica. O eixo X é constituído dos pesos atômicos de cada lantanídeo. Um gráfico normal é aquele que apresenta uma linha linearmente decrescente a partir do elemento lantânio.

Observando as Figuras 1 e 2, pode-se notar que a maioria das amostras, tanto no horizonte A como no B, apresentam desvios (anomalias) negativos para o elemento Eu (peso atômico 63) e para o Tm (peso atômico 69). No caso do Európio, a variação de valência tem sido reconhecida como a responsável pelo observado, pois a maioria dos lantanídeos tem valência 3 e o Európio pode ter valência 2. No caso do Túlio, entretanto, não há registros, na literatura consultada, a respeito de anomalias de abundância. Vale ressaltar que os perfis 4 e 15, no caso do horizonte A, e o perfil 4, no caso do horizonte B, não estão representados nas Figuras 1 e 2 por apresentarem valores abaixo do limite de detecção para alguns elementos. Também foi observado desvio positivo, em algumas poucas amostras, para o Cério, fato que já foi constatado por Gotoh & Yoshino (1990).

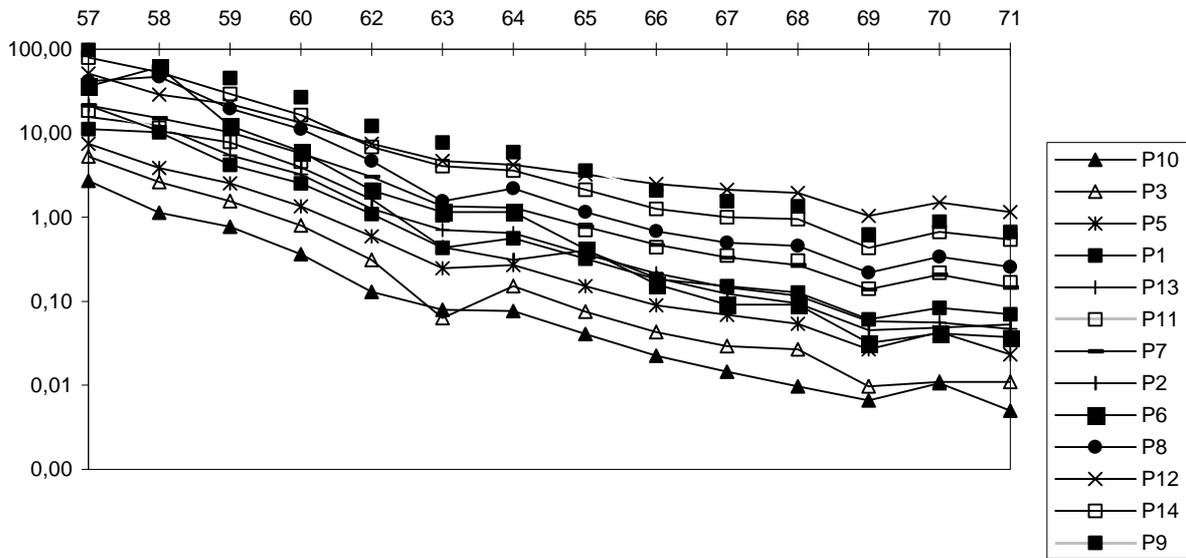


FIGURA 1. Gráfico de normalização para a distribuição dos elementos Terras Raras em 13 amostras de horizonte A. O eixo X representa o peso atômico dos elementos e o eixo Y, a relação entre o conteúdo do elemento no solo e nos condritos. Na legenda (quadro da direita), consta a identificação do perfil (P).

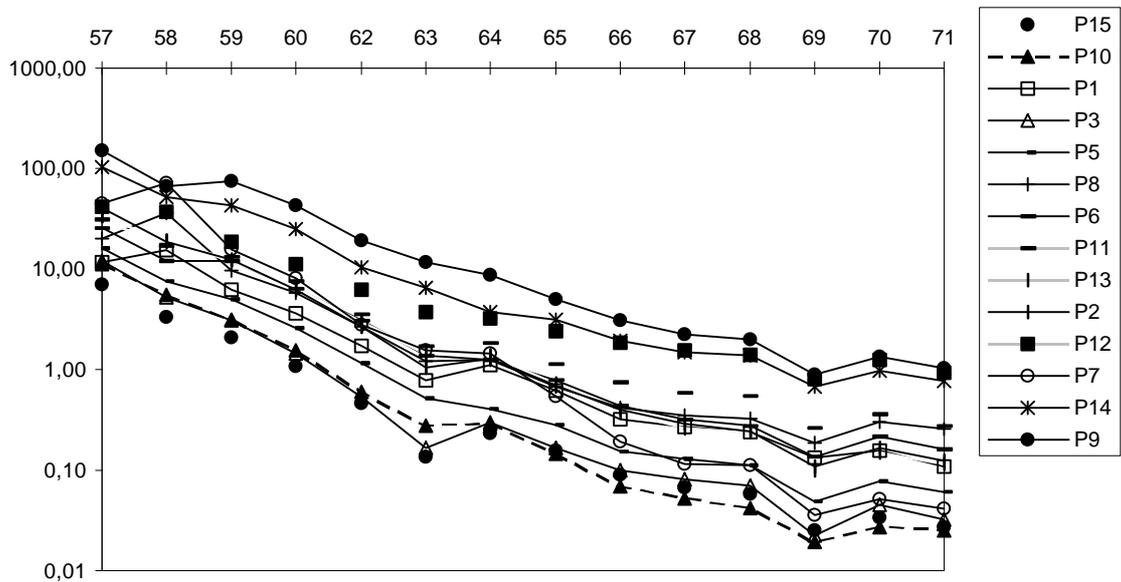


FIGURA 2. Gráfico de normalização para a distribuição dos elementos Terras Raras em 14 amostras de horizonte B. O eixo X representa o peso atômico dos elementos e o eixo Y, a relação entre o conteúdo do elemento no solo e nos condritos. Na legenda (quadro da direita), consta a identificação do perfil (P).

3) Urânio (U) e Tório (Th)

Com relação aos elementos radionuclídeos, alguns estudos já foram realizados para o elemento urânio (U) em algumas áreas, principalmente ao longo da costa do Estado do Espírito Santo, na região dos centros vulcânicos alcalinos dos Estados de Minas Gerais e Goiás, no Estado de São Paulo, na região de Irecê (Bahia) e em algumas regiões dos Estados do Paraná e do Rio Grande do Sul (Schuch, 1993).

A amplitude de concentrações de U e Th para os 15 perfis de solos estudados encontra-se na Tabela 6. A longa faixa de concentrações observada confirmou a grande diversidade e heterogeneidade entre esses solos.

Comparando-se os resultados obtidos (Tabela 6) com dados existentes em literatura (Shacklette & Boerngen, 1984; Kabata-Pendias & Pendias, 1985; Xu et al., 1993), em sua maioria obtidos do horizonte superficial (A), pode-se observar que os teores de U estão abaixo dos normalmente encontrados, enquanto que os de Th estão de acordo com os dados internacionais. Importante ressaltar que as concentrações de Th foram bem superiores às de U nos solos estudados (em média, dezoito vezes maior), o que pode ser explicado pelo intenso processo de intemperismo por que passaram a maioria dos solos brasileiros, além das próprias características químicas dos dois elementos. Esse resultado corrobora as observações de Kabata-Pendias & Pendias (1985) e Xu et al. (1993).

De acordo com a Tabela 7, nota-se que existe uma correlação positiva e altamente significativa entre o teor de argila e os teores de U e Th para as trinta amostras analisadas. Megumi & Mamuro (1977), estudando partículas de solo menores que 0,15 mm, notaram que a concentração de U e Th aumentava na medida em que a dimensão da partícula de solo diminuía. Dudka (1992) observou, também, correlação positiva entre o teor de Th e a classe textural de solos poloneses, ou seja, quanto mais argiloso, maior a concentração de Th no solo. Vale ressaltar, contudo, que, fazendo a correlação por horizonte, verificou-se que o horizonte superficial apresentou melhor correlação com argila do que o subsuperficial (Tabela 7), o que pode estar relacionado, pelo menos no caso do U, à possível preferência de ligação com a matéria orgânica, como já foi relatado por Scharpenseel et al. (1976) e Rothbaum et al. (1979). Assim mesmo, é bom enfatizar que os horizontes B, em sua maioria, apresentaram maiores teores de U e Th do que os horizontes A (Tabela 6).

Xu et al. (1993) observaram que Th e U estavam positivamente correlacionados com ferro total para as amostras de solos chineses que analisaram. Esse fato também foi verificado para as amostras estudadas, tanto quando foram consideradas as trinta amostras, como para cada horizonte separadamente (Tabela 7). É interessante notar, contudo, que os maiores valores de coeficiente de correlação foram encontrados para o urânio.

Sillanpaa (1972), Kabata-Pendias & Pendias (1985) e Alloway (1990) sugerem que o conteúdo total de qualquer elemento no material de origem reflete no seu conteúdo no solo. Assim, buscou-se relacionar a presença, em maior ou menor teor, dos elementos tório e urânio com o material de origem descrito na classificação dos perfis (Tabela 1).

De maneira geral, observou-se que os maiores teores obtidos de Th, tanto no horizonte A como no B, estão associados aos solos cujo material originário descrito é tufito (perfil 6) ou uma rocha metamórfica (perfis 7 e 14). Os menores valores estão relacionados, em sua maioria, a solos derivados de sedimentos (perfis 15, 13 e 10) ou rochas sedimentares (perfil 1) e de rochas ígneas (perfis 4 e 11). No caso do U, os maiores valores estão associados a solos derivados de basalto (perfis 12 e 9) e os menores, a solos derivados de sedimentos (perfis 15, 13 e 10) ou rochas sedimentares (perfil 1) e de rochas ígneas (perfis 4 e 11).

TABELA 6. Teores de rubídio, estrôncio, zircônio, bário, céσιο, tório, urânio, nióbio e cádmio das trinta amostras de solo analisadas.

Amostra*	Rb	Sr	Zr	Ba	Cs	Th	U	Nb	Cd
	µg/kg								
Perfil 1A	2.458,0	1.146,0	804,3	12.790,0	801,4	2.452,0	327,8	154,7	78,2
Perfil 1B	2.933,1	923,6	3.789,3	9.385,9	1.090,9	2.896,9	371,9	375,7	200,9
Perfil 2A	10.150,0	9.365,0	1.277,0	23.040,0	876,6	6.203,0	568,9	366,7	266,5
Perfil 2B	26.630,0	14.090,0	7.638,0	58.380,0	4.365,0	14.980,0	1.395,0	443,2	243,2
Perfil 3A	161,8	3.042,0	1.001,0	2.744,0	53,9	2.379,0	81,2	757,3	281,8
Perfil 3B	263,0	2.831,0	5.565,0	7.208,0	273,6	12.730,0	190,8	565,0	236,9
Perfil 4A	11,7	40,6	9,1	94,9	3,6	28,6	1,3	1,7	1,8
Perfil 4B	17,3	9,7	19,7	87,9	7,2	70,9	3,2	0,5	0,3
Perfil 5A	8.476,0	3.287,0	2.908,0	34.270,0	2.695,0	3.984,0	228,4	1.200,0	58,9
Perfil 5B	14.380,0	6.278,0	4.449,0	48.640,0	4.605,0	11.410,0	524,1	424,5	nd
Perfil 6A	211,0	11.330,0	37.620,0	46.930,0	145,5	38.080,0	1.481,0	760,1	345,8
Perfil 6B	120,7	14.260,0	27.890,0	61.060,0	117,3	42.090,0	1.656,0	416,0	132,4
Perfil 7A	3.598,0	7.718,0	2.383,0	29.740,0	1.395,0	20.610,0	1.597,0	936,0	44,9
Perfil 7B	2.862,0	2.784,0	8.328,0	22.260,0	1.356,0	17.950,0	1.724,0	933,4	20,3
Perfil 8A	1.508,0	1.400,0	9.194,0	15.250,0	1.255,0	10.240,0	747,7	194,1	229,8
Perfil 8B	1.368,0	1.006,0	11.120,0	12.460,0	1.272,0	13.040,0	657,9	24,9	30,3
Perfil 9A	4.190,0	19.670,0	27.880,0	94.810,0	5.511,0	10.510,0	2.115,0	466,6	nd
Perfil 9B	4.507,0	26.650,0	6.504,0	126.000,0	4.345,0	11.340,0	2.258,0	28,9	nd
Perfil 10A	493,0	5.768,0	2.815,0	4.196,0	197,4	1.832,0	48,7	237,7	19,8
Perfil 10B	694,1	4.533,0	13.900,0	11.070,0	438,3	9.796,0	169,2	203,9	nd
Perfil 11A	10.870,0	4.280,0	871,2	52.750,0	1.644,0	2.659,0	112,8	305,1	68,3
Perfil 11B	17.250,0	5.774,0	4.863,0	45.130,0	4.200,0	5.652,0	172,2	122,1	30,6
Perfil 12A	5.733,0	3.052,0	42.230,0	72.170,0	3.375,0	10.070,0	2.109,0	905,2	110,5
Perfil 12B	10.640,0	2.892,0	31.080,0	72.780,0	5.194,0	10.870,0	2.298,0	211,3	93,6
Perfil 13A	16.100,0	12.990,0	505,8	126.100,0	2.436,0	3.534,0	512,5	1.007,0	150,1
Perfil 13B	27.650,0	13.520,0	2.904,0	89.980,0	6.549,0	8.427,0	1.172,0	301,6	80,3
Perfil 14A	42.970,0	17.350,0	1.068,0	201.400,0	2.833,0	12.690,0	1.770,0	2.018,0	110,2
Perfil 14B	30.300,0	11.910,0	2.979,0	146.700,0	3.428,0	16.970,0	1.526,0	937,5	9,5
Perfil 15A	179,4	287,0	265,8	906,1	4,3	3,4	12,3	145,7	50,2
Perfil 15B	126,7	862,1	1.541,0	1.071,0	4,9	2.639,0	353,8	94,6	21,0

nd = abaixo do limite de detecção

* a letra depois do número do perfil representa o horizonte superficial (A) e subsuperficial (B)

TABELA 7. Coeficiente de correlação de Pearson (r) calculado entre os elementos Sr, Zr, Ba, Rb, Cd, Cs, Nb, U e Th e os teores de argila, carbono orgânico e ferro das trinta amostras em estudo, no total (30) e por horizonte (A ou B).

Elemento	Argila	Carbono	Ferro
Césio (A)	0,5020 n.s.	0,4015 n.s.	0,6060 *
Césio (B)	-0,0401 n.s.	-0,2364 n.s.	0,3591 n.s.
Césio (30)	0,2513 n.s.	-0,1158 n.s.	0,4695 **
Tório (A)	0,7705 ***	0,5323 *	0,6779 **
Tório (B)	0,6358 *	-0,2225 n.s.	0,5416 *
Tório (30)	0,7201 ***	0,0148 n.s.	0,6210 ***
Urânio (A)	0,8725 ***	0,7079 **	0,9638 ***
Urânio (B)	0,4139 n.s.	-0,0418 n.s.	0,8603 ***
Urânio (30)	0,6662 ***	0,2039 n.s.	0,9148 ***
Nióbio (A)	0,2625 n.s.	0,3199 n.s.	0,5426 *
Nióbio (B)	-0,0206 n.s.	-0,2934 n.s.	0,3753 n.s.
Nióbio (30)	0,0686 n.s.	0,2024 n.s.	0,3964 *
Bário (A)	0,3545 n.s.	0,2397 n.s.	0,5842 *
Bário (B)	0,2787 n.s.	-0,1222 n.s.	0,7371 **
Bário (30)	0,3117 n.s.	0,0514 n.s.	0,6426 ***
Rubídio (A)	0,0144 n.s.	0,0006 n.s.	0,3077 n.s.
Rubídio (B)	-0,2082 n.s.	-0,2726 n.s.	0,2403 n.s.
Rubídio (30)	-0,0568 n.s.	-0,1798 n.s.	0,2843 n.s.
Estrôncio (A)	0,4745 n.s.	0,1049 n.s.	0,6177 *
Estrôncio (B)	0,5200 *	0,0045 n.s.	0,5590 *
Estrôncio (30)	0,4815 **	0,0225 n.s.	0,5818 ***
Zircônio (A)	0,8446 ***	0,8205 ***	0,6721 **
Zircônio (B)	0,3400 n.s.	-0,2156 n.s.	0,4491 n.s.
Zircônio (30)	0,6438 ***	0,3047 n.s.	0,5736 ***
Cádmio (A)	0,1805 n.s.	0,0555 n.s.	-0,0566 n.s.
Cádmio (B)	-0,1005 n.s.	-0,2424 n.s.	-0,2114 n.s.
Cádmio (30)	0,0003 n.s.	0,0292 n.s.	-0,1506 n.s.

* P<0,05

** P<0,01

*** P<0,001

n.s. = não significativo

4) Zircônio (Zr), Bário (Ba), Estrôncio (Sr), Rubídio (Rb), Nióbio (Nb), Cádmiio (Cd) e Césio (Cs)

Os valores obtidos variaram da seguinte maneira para as trinta amostras analisadas: 9,7 a 26.650,0 µg/kg de Sr; 9,1 a 42.230,0 µg/kg de Zr; 87,9 a 201.400,0 µg/kg de Ba; 11,7 a 42.970,0 µg/kg de Rb; 0,5 a 2.018,0 µg/kg de Nb; 0,3 a 345,8 µg/kg de Cd e 3,6 a 6.549,0 µg/kg de Cs. Com respeito à variação em profundidade, o Zr, o Cs e o Rb tenderam a se concentrar no horizonte B, os elementos Nb e Cd se concentraram, na maioria dos solos analisados, no horizonte A e os elementos Sr e Ba não revelaram nenhuma tendência (Tabela 6). Como alguns autores sugerem que o conteúdo total de qualquer elemento no material de origem reflete no seu conteúdo no solo (Sillanpaa, 1972; Kabata-Pendias & Pendias, 1985; Alloway, 1990), buscou-se relacionar a presença, em maior ou menor teor, dos sete elementos determinados com o material de origem descrito na classificação dos perfis. De maneira geral, não se observa, tanto no horizonte A como no B, uma associação comum e clara entre os teores dos sete elementos analisados e o material de origem dos solos estudados.

De acordo com a Tabela 7, nota-se que as correlações mais significativas (todas positivas), encontradas para as 30 amostras analisadas, foram entre o teor de ferro e os teores dos elementos Cs, Ba, Sr, Zr e Nb. Vale ressaltar, contudo, que, aplicando a mesma correlação por horizonte, verifica-se que o horizonte superficial apresentou melhores valores de correlação do que o horizonte subsuperficial (Tabela 7). Os elementos Cd e Rb não se correlacionaram, seja para todas as amostras, seja por horizonte, com os teores de ferro, argila e carbono.

Os elementos Sr e Zr foram os únicos que se correlacionaram significativamente (e positivamente) com o teor de argila, considerando todas as trinta amostras analisadas. Se avaliado por horizonte, verifica-se, mais uma vez, que o horizonte superficial apresentou maiores valores de correlação.

Com respeito ao carbono, só no horizonte A se verificou correlação significativa (e positiva) e só para o elemento Zr.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie and Son, 1990. 339p.
- BERROW, M.L.; STEIN, W.M. Extraction of metals from soils and sewage sludges by refluxing with aqua regia. **Analyst**, Cambridge, v.108, p.277-285, 1983.
- DIAZ-BARRIENTOS, E.; MADRID, L.; CABRERA, F.; CONTRERAS, M.C. Comparison of two methods of sample preparation for determination by atomic absorption spectrophotometry of heavy metals in soils and sediments. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.22, n.15/16, p.1559-1568, 1991.
- DUDKA, S. The concentrations of some scandium subgroup trace metals in soils of Poland. **Geoderma**, Amsterdam, v.52, p.279-289, 1992.
- DUTRA, C.V. Geoquímica analítica dos elementos Terras Raras: aplicação da espectrometria de plasma ICP. In: FORMOSO, M.L.L.; NARD, L.V.S.; HARTMANN, L.A. **Geoquímica dos elementos terras raras no Brasil**. Rio de Janeiro: CPRM / DNPM / SBGq, 1989. p.7-13.
- GERASIMOVSKII, V.I. Geochemistry of the Rare-Earth elements. In: ACADEMY OF SCIENCES (USSR). **Rare-earth elements**. Moscow, 1959. p.29-43.
- GOTOH, S.; YOSHINO, A. Abundance and distribution of rare-earth elements in some soil profiles in Japan. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 14., 1990, Kyoto. **Transactions**. Kyoto: ISSS, 1990. v.2, p.96-101.

Pesq. and. CNPS, n.4, outubro 1997, p.13

GUPTA, S.K. Assessment of ecotoxicological risk of accumulated metals in soils with the help of chemical methods standardized through biological tests. In: VERNET, J.P. **Heavy metals in the environment**. Amsterdam: Elsevier, 1991. p.55-65.

HASKIN, L.A.; HASKIN, M.A.; FREY, F.A.; WILDERMAN, T.R. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. In: AHRENS, L.H. **Origin and distribution of the elements**. Oxford: Pergamon, 1968. p.899-912.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3.ed. Boca Raton: CRC, 1985. p.145-150.

MALAVOLTA, E.; BOARETTO, A.E.; PAULINO, V.T. Micronutrientes: uma visão geral. In: SIMPÓSIO SOBRE MICRONUTRIENTES NA AGRICULTURA, 1., 1988, Jaboticabal. **Anais**. Piracicaba: POTAFOS / CNPq, 1991. p.1-33.

MEGUMI, K.; MAMURO, T. Concentration of uranium series nuclides in soil particles in relation to their size. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v.82, p.353-356, 1977.

MIEKELEY, N.; CASARTELLI, E.A.; DOTTO, R.M. Concentration levels of rare-earth elements and thorium in plants from the Morro do Ferro environment as an indicator for the biological availability of transuranium elements. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Lausanne, v.182, n.1, p.75-89, 1994.

MOODY, J.R.; BEARY, E.S. Purified reagents for trace metal analysis. **Talanta**, Oxford, v.29, p.1003-1010, 1982.

ROTHBAUM, H.P.; McGAVESTON, D.A.; JOHNSTON, A.E.; MATTINGLY, G.E.G. Uranium accumulation in soils from long-continued applications of superphosphate. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.30, n.1, p.147-153, 1979.

SCHARPENSEEL, H.W.; PIETIG, F.; KRUSE, E.; NRIAGU, J.O. Uranium contents of hydromorphic soils and soil fractions derived from accumulation sites. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ENVIRONMENTAL BIOGEOCHEMISTRY, 2., 1975, Ontario. **Proceedings**. Ann Arbor: Ann Arbor Science, 1976. v.2, p.597-607.

SCHUCH, L.A. **Cesio-137 e radionuclídeos naturais em solos do sul do Brasil e em solos e outras amostras ambientais da Antártica**. São José dos Campos: INPE, 1993. 158p. Tese Doutorado.

SHACKLETTE, H.S.; BOERNGEN, S.G. **Element concentrations in soils and other surficial materials of conterminous United States**. Washington: United States Geological Survey, 1984. 105p. (USGS. Professional Paper, 1270).

SILLANPAA, M. **Trace elements in soils and agriculture**. Rome: FAO / SIDA, 1972. 67p. (FAO. Soils Bulletin, 17).

TANG, S.L.; SUN, J.X.; TU, S.D.; QIAN, Q.F.; WANG, Y.Q.; CHEN, B.R.; HUANG, Y.C.; JIANG, Z.C. Rare-earth elements in some soils from Guangzhou. **Acta Pedologica Sinica**, Beijing, v.17, n.4, p.299-307, 1980.

VALADARES, J.M.A.S.; CAMARGO, O.A. de. Manganês em solos do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência de Solo**, Campinas, v.7, n.2, p.123-130, 1983.

VALADARES, J.M.A.S.; CATANI, R.A. Zinco em solos do Estado de São Paulo. **Bragantia**, Campinas, v.34, n.5, p.133-139, 1975.

Pesq. and. CNPS, n.4, outubro 1997, p.14

VALADARES, J.M.A.S. Cobre em solos do Estado de São Paulo: 1 - cobre total. **Bragantia**, Campinas, v.34, n.4, p.125-132, 1975.

WELCH, R.M.; ALLAWAY, W.H.; HOUSE, W.A.; KUBOTA, J. Geographic distribution of trace element problems. In: MORTVEDT, J.J. **Micronutrients in agriculture**. 2.ed. Madison: Soil Science Society of America, 1991. p.31-57. (SSSA. Book Series, 4).

XING, B.; DUDAS, M.J. Trace and rare earth element content of white clay soils of the Three River Plain, Heilongjiang Province, P.R. China. **Geoderma**, Amsterdam, v.58, n.3/4, p.181-189, 1993.

XU, N.; WEI, F.S.; TEN, E.J.; CHEN, L.Q. Evaluation of indigenous concentrations of uranium and thorium in soils of China. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.24, n.15/16, p.1795-1803, 1993.

ZIEF, M.; MITCHELL, J.W. **Contamination control in trace element analysis**. New York: John Wiley & Sons, 1976. p.93.

Tiragem: 200 exemplares

Produção editorial:

ACE - Setor de Comunicação Científica

Impressão:

SIN - Setor de Informação